



Universidade de Aveiro
Junho, 2015

Departamento de Ambiente e Ordenamento

Ana Isabel
Martins Ribeiro

**Carbono orgânico e elementar de PM_{2.5} em
ambientes domésticos urbanos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Filomena Maria Cardoso Pedrosa Ferreira Martins
Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Doutora Sofia Isabel Vieira de Sousa
Investigadora de Pós-Doutoramento da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Prof. Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Agradecimentos

Agradeço muito aos meus Professores orientadores a disponibilidade total, o tempo que me dedicaram e o facto de me tratarem por tu.
Que todos fossem assim.

Palavras-chave

Aerossol interior, carbono elementar, carbono orgânico, qualidade do ar interior

Resumo

A qualidade do ar interior ao nível do aerossol particulado fino ($PM_{2.5}$) e os seus constituintes maioritários - carbono elementar (CE) e carbono orgânico (CO) – foram caracterizados em quatro residências com diferentes características na área metropolitana do Porto.

Foram realizadas sete medições de $PM_{2.5}$, simultaneamente em ambiente interior e exterior, por períodos de 72 horas, recorrendo a dois amostradores de baixo caudal MiniVol™ TAS.

Os filtros amostrados foram analisados por gravimetria, para determinação das concentrações de $PM_{2.5}$, e por um método termo-óptico para quantificação da fracção de CO e de CE.

As concentrações médias interiores e exteriores de $PM_{2.5}$ variaram entre 21 e 48 $\mu g.m^{-3}$ e entre 21 e 40 $\mu g.m^{-3}$, respectivamente.

A fracção carbonosa total contida em $PM_{2.5}$ variou entre 38 e 53% para o ambiente interior e entre 33 e 55% para o ambiente exterior.

As concentrações médias de CO situaram-se entre 6 e 20 $\mu g.m^{-3}$, para o ambiente interior, e entre 4 e 16 $\mu g.m^{-3}$, para o ambiente exterior. Quanto ao CE, as concentrações médias variaram entre 2 e 6 $\mu g.m^{-3}$, para ambos os tipos de ambiente.

O rácio para as concentrações interiores e exteriores (I/E) foi utilizado para investigar a presença de fontes interiores dos parâmetros estudados. Os rácios I/E foram iguais ou superiores a 1 para $PM_{2.5}$ e superiores a 1 para o CO. O CE foi uma excepção, pois apresentou um rácio I/E inferior a 1 para uma residência, com uma variação global entre 0,7 e 1,1.

O rácio CO/CE foi utilizado como ferramenta na investigação da origem da presença de aerossóis carbonáceos, dado que as emissões primárias com origem no tráfego automóvel normalmente contêm uma baixa proporção de CO comparativamente às fontes primárias com origem nas actividades da queima de biomassa ou fontes secundárias. O rácio CO/CE para ambiente interior variou entre 1,2 e 3,5 sugerindo influência das actividades humanas interiores e na atmosfera exterior oscilou entre 0,9 e 2,4, sugerindo uma influência de emissões veiculares.

Neste sentido, a divulgação pública dos factores que estão na base do aumento de partículas, revela-se fundamental para um melhoramento da qualidade do ar interior.

Keywords

Indoor aerosol, elemental carbon, organic carbon, indoor air quality

Abstract

The indoor air quality was studied in relation to fine particulate matter (PM_{2.5}) and its major components – elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) – in four residences, with distinct technical features, located in the Porto city metropolitan area.

Seven PM_{2.5} indoor and outdoor measurements were performed simultaneously, during 72 hour sampling periods, with two MiniVol™ TAS samplers.

The sampling filters were then analysed using a gravimetric method, to determine the PM_{2.5} concentrations and with a thermal-optical method, to quantify the EC and OC fractions.

The average indoor and outdoor PM_{2.5} concentrations were in the range of 21 to 48 µg.m⁻³ and 21 to 40 µg.m⁻³, respectively.

The total amount of carbonaceous matter contained in PM_{2.5} ranged from 38 to 53% for the indoor environment and from 33 to 55% for the outdoor environment.

The average OC concentrations varied between 6 and 20 µg.m⁻³, indoors, and between 4 and 16 µg.m⁻³, outdoors. In what concerns the EC fraction, average concentrations ranged between 2 and 6 µg.m⁻³ for both types of environment.

Indoor and outdoor concentrations ratios (I/O) were used to investigate the presence of indoor sources of the studied parameters. I/O ratios were equal to or higher than 1 for PM_{2.5} and above 1 for OC. EC was an exception, since the I/O ratio was lower than one for one residence, with an overall range between 0,7 and 1,1.

The OC/EC ratio was used as a tool to investigate the origin of carbonaceous aerosols, given that primary emissions from vehicles usually contain a lower proportion of OC than primary sources from biomass burning activities or secondary sources. The OC/EC ratio ranged between 1,2 and 3,5 in the indoor air suggesting an influence of indoor human activities and between 0,9 and 2,4, in the outdoor air, suggesting an influence of vehicular emissions.

Thus, the public disclosure of the factors that underlie the increase of particles is essential in order to improve the quality of indoor air.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Objectivo	2
1.3	Organização geral da dissertação	3
2	QUALIDADE DO AR INTERIOR	5
3	AEROSSOL DE AMBIENTE INTERIOR	9
3.1	Aerossol atmosférico	10
3.1.1	Carbono Orgânico	12
3.1.2	Carbono Elementar	13
3.1.3	Carbonatos	15
3.1.4	Propriedades do aerossol exterior	15
3.2	Factores que governam o nível de partículas em ambiente interior	18
3.3	Concentrações de partículas e seu conteúdo carbonoso	22
3.4	Impactes do Aerossol na saúde	26
3.5	Enquadramento Legislativo	27
3.5.1	Qualidade do ar interior	27
3.5.2	Qualidade do ar exterior	27
4	METODOLOGIA	29
4.1	Área de estudo	29
4.1.1	Caracterização dos concelhos a nível de emissões e qualidade do ar	30
4.1.2	Caracterização das Residências	32
4.2	Método de amostragem	35
4.2.1	Método de análise Termo-Óptico	36
4.2.2	Calibrações	43
4.2.3	Calibração do sistema de análise	45
4.2.4	Limites e quantificação do sistema de análise de carbono	45

4.3	Controlo de qualidade dos dados	46
4.4	Metodologia de cálculo	48
4.4.1	Cálculo de concentração de PM2.5	48
4.4.2	Cálculo da concentração mássica de CO, de CE e CT	49
5	RESULTADOS	51
5.1	Análise dos resultados	53
5.1.1	Residência A	54
5.1.2	Residência B	57
5.1.3	Residência C	59
5.1.4	Residência D	60
5.1.5	Correlações	62
5.2	Comparação dos resultados com os obtidos noutros estudos	64
6	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	69
7	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE I	83
	APÊNDICE II	85
	APÊNDICE III	87

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ORIGEM, PROCESSOS DE FORMAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO AEROSSOL	16
FIGURA 2 - FACTORES QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DE PARTÍCULAS EM AMBIENTE INTERIOR	18
FIGURA 3 - IMAGEM SATÉLITE DA LOCALIZAÇÃO DAS RESIDÊNCIAS (FONTE: GOOGLE EARTH)	29
FIGURA 4 - MINIVOL TM TAS	35
FIGURA 5 - SISTEMA TERMO-ÓPTICO POR TRANSMITÂNCIA	37
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE ANÁLISE DE CARBONO PARTICULADO	37
FIGURA 7 - INTERFACE GRÁFICA DO PROGRAMA LAB VIEW	40
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UMA CALIBRAÇÃO INICIAL	44

ÍNDICE DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - PROGRAMA DE TEMPERATURAS DO SISTEMA TERMO-ÓPTICO DO DAO.	39
GRÁFICO 2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UM CICLO DE ANÁLISE	42
GRÁFICO 3 - CONCENTRAÇÃO DE PM _{2.5} COM A RESPECTIVA CONCENTRAÇÃO DE CT E O RÁCIO I/E PARA PM _{2.5} .	52
GRÁFICO 4 - CONCENTRAÇÃO DE CO E DE CE PARA OS DOIS TIPOS DE AMBIENTE EM CADA RESIDÊNCIA, COM RESPECTIVOS RÁCIOS.	53

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS POLUENTES EM AMBIENTE INTERIOR	6
TABELA 2 - ORIGEM DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES DE PM	11
TABELA 3 - RÁCIOS CO/CE OBTIDOS PARA VÁRIOS TIPOS DE ATMOSFERA	24
TABELA 4 - RESULTADOS OBTIDOS PARA PM _{2,5} , CO E CE EM ATMOSFERAS INTERIORES E EXTERIORES	25
TABELA 5 - LIMIAR DE PROTECÇÃO E MARGEM DE TOLERÂNCIA PARA POLUENTES FÍSICO-QUÍMICOS PREVISTOS NA PORTARIA N.º 353A/2013	27
TABELA 6 – PARÂMETROS DE REFERÊNCIA DEFINIDOS NO DECRETO-LEI N.º 2012/2010 PARA PM _{2,5}	28
TABELA 7 - CARACTERÍSTICAS DAS FREGUESIAS DAS HABITAÇÕES ALVO DE AMOSTRAGEM	30
TABELA 8 - MÉDIA DE PM _{2,5} REGISTADA NA ESTAÇÃO D. MANUEL II	31
TABELA 9 - NÚMERO DE DIAS CONSIDERADOS COMO EVENTOS NATURAIS.	32
TABELA 10 - COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS PARA CADA RESIDÊNCIA.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

AOP	Aerossol orgânico primário
AOS	Aerossol orgânico secundário
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE	Carbono elementar
CG	Carbono grafítico
CN	Carbono negro
CO	Carbono orgânico
COV	Composto orgânico volátil
COP	Carbono orgânico pirolítico
CT	Carbono total
DAE	Diâmetro aerodinâmico equivalente
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
HFTL	Hidrogenoftalato de potássio
<i>et al.</i>	<i>et alia</i> (e outros)
I/E	Interior/Exterior
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
PM	Material particulado
PM ₁₀	Material particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 10 µm.
PM _{2.5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5 µm.
PTN	Pressão e temperatura normal
QAI	Qualidade do ar interior
RIOPA	<i>Relationship of indoor, outdoor and personal air</i>
TAS	<i>Technical Air Sampler</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS QUÍMICOS

$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$	Hidrogenoftalato de potássio
CO_2	Dióxido de carbono
CuO(II)	Óxido cúprico
H_2O	Água
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
Hg	Mercúrio
HNO_3	Ácido nítrico
N_2	Azoto
NaCl	Cloreto de sódio
NaNO_3	Nitrato de sódio
NH_3	Amoníaco
NH_4NO_3	Nitrato de amónio
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amónio
O_2	Oxigénio
SO_2	Dióxido de enxofre

1. Introdução

1.1 Enquadramento

Actualmente, as pessoas despendem cerca de 85 a 90% do seu tempo em espaços interiores (Klepeis *et al.*, 2001) em resultado dos recentes hábitos de vida e trabalho.

Porém, e de acordo com a WHO (*World Health Organization*), num estudo comparativo, cerca de 28% de todas as mortes estão relacionadas com uma má qualidade do ar interior em países desenvolvidos (WHO, 2007).

Numerosos estudos sugerem que grande parte dos membros do público percebem os riscos provenientes da fraca qualidade do ar exterior como sendo substancialmente maiores aos da contaminação interior (Jones, 1999), contudo, e frequentemente, as concentrações de poluentes possuem maior magnitude em ambiente interno face ao exterior (Wallace, 1996). As fontes interiores estão na base da questão.

Presenciando-se uma variedade de elementos poluidores no ar de espaços confinados, o material particulado apresenta-se como um vector de contaminantes de origem orgânica e inorgânica, sendo susceptível de colocar em causa a saúde daqueles que se encontram expostos a este tipo de poluentes.

Dependendo do tamanho da partícula, esta deposita-se em diferentes profundidades do tracto respiratório, provocando doenças do mesmo foro.

Partículas com um diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2,5 micrómetros - PM_{2.5} - atingem os pulmões a nível dos alvéolos, provocando doenças pulmonares. Em 2013, a IARC (*International Agency for Research on Cancer*) concluiu que o material particulado é potencialmente carcinogénico para os humanos (UNEP, 2014).

Neste contexto, torna-se importante perceber a magnitude de concentrações de material particulado em atmosferas interiores, particularmente, de ambiente residencial, de forma a avaliar a qualidade do ar interior (QAI).

São várias as fontes e/ou factores que contribuem para o nível de partículas no ar interior, nomeadamente, o clima, as características dos edifícios, a actividade humana, as condições de ventilação e a presença de sistemas de aquecimento (Nazaroff, 2004; Ashmore & Dimitroulopoulou, 2009).

A matéria de natureza carbonácea, incluindo o carbono orgânico (CO) e o carbono elementar (CE), são os constituintes maioritários das partículas em suspensão na atmosfera (Seinfeld & Pandis, 2006), portanto uma análise ao material carbonoso presente nestas partículas pode fornecer informação relevante sobre a origem das mesmas, facilitando a tomada de decisões políticas e medidas que minimizem a sua formação e ocorrência em micro-ambientes interiores.

O presente estudo pretende fazer uma caracterização da QAI em ambiente doméstico urbano, particularmente, em cozinhas de residências habitadas, através da caracterização simultânea do ar interior e exterior, quanto ao conteúdo em matéria particulada e sua composição química quanto à fracção carbonosa.

Apostar na qualidade do ar seguindo as recomendações expressas em protocolos e acordos, providencia benefícios económicos directos em valor muito superior ao custo de implementação das mesmas. (UNEP, 2014)

1.2 Objectivo

O objectivo geral da presente dissertação prende-se com a obtenção da relação entre o interior e o exterior para $PM_{2.5}$ e para o seu conteúdo em material carbonáceo orgânico e elementar, através da realização de amostragens em habitações localizadas em ambiente urbano. Compreender a origem do material carbonáceo presente nas partículas amostradas é, de igual forma, parte integrante do objectivo geral desta dissertação.

Com o intuito de dar resposta aos objectivos gerais, são estabelecidos os seguintes objectivos específicos:

- Amostragem de $PM_{2.5}$ em habitações com diferentes características
- Análise da massa e do conteúdo carbonáceo das amostras recolhidas
- Determinação das relações ar interior/exterior de $PM_{2.5}$ e de CO/CE
- Interpretação dos resultados absolutos e dos rácios obtidos.

1.3 Organização geral da dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada em 6 capítulos e 3 apêndices.

No **capítulo um** contextualiza-se o estudo, apresentando informação de carácter geral sobre o tema principal da dissertação. Os objectivos gerais e específicos, bem como a estrutura geral da dissertação são igualmente apresentados.

No **capítulo dois** introduz-se a temática da qualidade do ar interior e enquadra-se o aerossol particulado como um dos poluentes principais a considerar aquando da avaliação desta. São apresentadas fontes interiores do aerossol particulado e de outros poluentes relevantes.

No **capítulo três** aprofunda-se a exposição quanto ao conhecimento científico actual sobre o aerossol interior e atmosférico. Para além das definições, são referenciadas propriedades físicas e químicas, processos de formação e fontes relevantes. A componente carbonosa do aerossol é igualmente dissecada quanto ao seu conhecimento actual. No final deste capítulo são apresentados resultados de outros estudos com objectivos semelhantes aos da presente dissertação, para posterior análise comparativa. São igualmente descritos os impactes do aerossol na saúde e é apresentado um enquadramento legislativo relativamente ao material particulado para o ar interior e ar exterior.

No **capítulo quatro** apresenta-se a parte experimental do estudo. São caracterizados os locais de recolha de material particulado e descritos os métodos de amostragem e análise, assim como os equipamentos utilizados para o efeito.

Os resultados do tratamento de dados provenientes das análises efectuadas ao material colectado, pelos métodos descritos no capítulo anterior, são analisados e discutidos no **capítulo cinco**.

No **capítulo seis** encontram-se as conclusões do estudo e considerações finais para trabalhos futuros no mesmo domínio.

No final do presente documento, são apresentadas as referências bibliográficas, anexos e apêndices.

2 Qualidade do Ar Interior

A temática da QAI tem vindo a despertar a atenção da comunidade científica e esta, cada vez mais, aplica-se na resposta e desmitificação de suposições até ao momento surgidas.

Prova disto é o aumento quase exponencial do número de publicações que incorporam no seu conteúdo o tópico ambiente interior (Colbeck & Nasir, 2010).

A nível nacional, a QAI foi contemplada primeiramente no Decreto-Lei n.º 78/2006 referente ao Sistema Nacional de Certificação Energética e Qualidade do Ar Interior, tratando-se de um assunto ainda não totalmente independente na legislação. Contudo, foi considerado um caso pioneiro a nível europeu, visto que Portugal foi o primeiro país europeu a incorporar obrigatoriedade de certificação da QAI. Mais tarde, com a imposição da Directiva n.º 2010/31/EU, efectou-se uma revisão da legislação nacional, entrando em vigor o Decreto-Lei n.º 118/2013, referente unicamente ao Sistema de Certificação Energética de Edifícios de Habitação e de Comércio e Serviços. Desta forma, a QAI foi colocada para segundo plano, tendo sido eliminadas as auditorias de QAI, mas mantendo-se “ a necessidade de se proceder ao controlo das fontes de poluição e a adopção de medidas preventivas”.

Não é um acaso o facto de a QAI se encontrar associada à certificação energética. A tendência para a construção de edifícios estanques torna as trocas de ar entre o meio interno e o externo menos facilitadas, criando condições para uma maior concentração de poluentes no interior dos edifícios. Estudos realizados pela EPA (*Environmental Protect Agency*), referentes à exposição humana ao nível de poluentes, indicaram níveis interiores duas a cinco vezes maiores que os níveis exteriores (USEPA, 2005). Vários factores podem estar em causa, como fraca ventilação dos espaços confinados e fontes interiores com contribuição significativa para as concentrações observadas.

Num estudo realizado pelo NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) em 500 ambientes interiores (OSHA,1994), identificaram-se que as causas primárias para a deterioração da QAI foram:

- Ventilação inadequada - 52%
- Fontes não identificadas -13%
- Contaminação proveniente do ambiente exterior - 10%
- Contaminação com origem no tipo de material de construção - 4%
- Contaminação microbiana - 5%

Posto isto, a ventilação, mecânica ou natural, representa um factor crítico na manutenção de uma boa QAI.

São vários os poluentes identificados em ambiente interior que contribuem para uma diminuição da QAI, apresentado-se um resumo dos mesmos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais poluentes em ambiente interior (adaptado de Colbeck & Nasir 2010)

POLUENTES	FONTES PRINCIPAIS
Arsénio	Combustão de carvão
Amianto	Materiais de construção de residências antigas. Ocorre naturalmente nos solos
Agentes biológicos	Poeira doméstica; Animais domésticos; Ar-condicionado não limpo; Desumificadores; Ocupantes da habitação
Monóxido de Carbono	Lareiras; Fumo de tabaco; Utilização de gás
Compostos Orgânicos	Solventes; Colas; Produtos de limpeza; Tintas; Ambientadores
Ozono	Infiltração de ar exterior; Equipamentos de escritório
Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos	Fumo de tabaco; Confecção de alimentos; Queima de madeira
Matéria Particulada	Tabaco; Fogões a lenha; Lareiras, Confecção de alimentos; Velas; <i>Sprays</i> , Poeira doméstica
Radão	Materiais de construção e geologia local

De grosso modo, as fontes dos poluentes interiores estão relacionadas com o tipo de material do edifício e de mobiliário, tipos de sistema de ventilação, assim como a presença de animais, a actividade diária e os hábitos dos ocupantes dos espaços interiores. A ordem cronológica de descoberta destes elementos perturbadores da QAI foi faseada. O amianto e o radão foram dos primeiros a ser considerados e, ultimamente, a preocupação tem-se fixado nos COV (Compostos Orgânicos Voláteis) e material particulado. Prova disso, são por exemplo, as tintas sem COV lançadas recentemente no mercado.

O material particulado, também conhecido por aerossol, é um dos poluentes identificados como contribuintes para a perturbação da QAI. A concentração de aerossóis interiores está associada a fontes internas e externas ao ambiente interior e, a mesma, pode variar de ambiente para ambiente interno.

O material particulado será o poluente base de estudo da presente dissertação e o aprofundamento do conhecimento científico acerca das suas características e implicações para a saúde humana efectua-se no capítulo seguinte.

3 Aerossol de ambiente interior

O termo aerossol, com origem na pesquisa militar durante a 2ª Guerra Mundial, é associado a F. G. Donnon. Contudo, a primeira publicação do termo deve-se a Schamauss, em 1920, onde este foi usado como analogia de hidrossol, isto é, suspensão líquida estável de material particulado (Colbeck & Lazaridis, 2009).

Segundo Seinfeld & Pandis (2006), o aerossol é definido tecnicamente como uma suspensão de sólidos finos ou partículas líquidas num gás, porém, o termo é empregue usualmente para se referir somente à componente particulada do aerossol.

A consideração das duas fases - particulada e gasosa - é importante, pois vários dos poluentes relevantes são semi-voláteis, realizando trocas de massa entre as referidas fases (EC, 2003).

Quando se pretende referir somente a componente particulada do aerossol, é utilizada, especialmente pela comunidade direccionada para o estudo dos efeitos dos aerossóis na saúde, a sigla “PM” que provém do inglês *Particulate Matter* (EC, 2003), designação esta que também será adoptada neste estudo.

Dada a elevada variedade de ambientes interiores (residências, escolas, transportes públicos, entre outros), o estudo do aerossol interior apresenta-se como uma tarefa de alguma complexidade, uma vez que implica o conhecimento acerca das características específicas desse ambiente, nomeadamente, o tipo de construção, a natureza dos materiais de construção e as actividades neles desenvolvidas.

Nos estudos até agora efectuados verificou-se a ocorrência de fontes interiores de partículas, provocando, por vezes, concentrações interiores (em massa ou em número) com magnitude superior ao verificado no respectivo exterior. Especificando para o micro-ambiente das residências, são vários os factores que estão identificados como fontes de poluição interior, variando estes entre residências, áreas geográficas e costumes. As fontes interiores de partículas variam igualmente entre divisões da mesma residência, apresentando algumas destas, tipicamente, concentrações de ordem superior em relação a outras divisões da mesma residência. O estudo de micro-ambientes interiores, requer um espaço temporal de amostragem que englobe variações meteorológicas e variações de hábitos e actividades dos habitantes.

O aerossol presente em ambiente interior é largamente influenciado pelo aerossol atmosférico, pelo que, o tipo de atmosfera de fundo em conjunto com as fontes exteriores de poluição, são factores determinantes para a composição química e concentrações constatadas em ambiente interior.

Por conseguinte, este estudo pretende contribuir para uma caracterização do material particulado presente em atmosfera interior residencial, porém, o estudo do aerossol interior necessita de uma análise pormenorizada do respectivo aerossol presente no ambiente exterior desse micro-ambiente, dada a influência que tem por infiltração e ventilação no espaço interior.

O aprofundamento do conhecimento de poluentes interiores, encontra-se em diferentes patamares em relação ao conhecimento científico actual de poluentes exteriores que ao longo dos tempos, estes últimos, têm sido alvo de maior atenção por parte da comunidade científica.

3.1 Aerossol atmosférico

O tamanho e a composição do material particulado relacionam-se directamente com as fontes de emissão - naturais ou antropogénicas - e os processos químicos e físicos a que são sujeitos.

As partículas emitidas directamente pelas fontes – aerossóis primários - ou formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula – aerossóis secundários - distribuem-se num intervalo de tamanhos compreendido entre os poucos nanómetros (nm) e a centena de micrómetros (μm).

As partículas grosseiras formam-se por processos mecânicos, como a fragmentação, e são maioritariamente constituídas por cálcio, ferro e sílica – elementos crustais vulgares - e cloreto de sódio – origem marinha (Colbeck & Lazaridis, 2009).

As partículas finas são maioritariamente formadas por processos de conversão gás-partícula ou combustão e são constituídas por carbono, sulfatos, amónio, iões de nitrato, bem como elementos traço tóxicos como arsénio, cádmio, cério, estrôncio, zinco e selénio (Seinfeld & Pandis 2006).

A Tabela 2 apresenta os principais elementos da composição química do aerossol atmosférico e as suas respectivas origens.

Tabela 2 - Origem dos elementos constituintes de PM (Adaptado de: Koltay 1994)

ELEMENTOS CONSTITUINTES	ORIGEM
Sulfatos	Componente secundário de oxidação atmosférica de SO_2
Nitratos	NH_4NO_3 - resulta da neutralização de vapor de HNO_3 por NH_3 $NaNO_3$ –deslocamento de HCl a partir de NaCl por vapor de HNO_3 .
Amónia	Presente na forma de $(NH_4)_2SO_4$ ou NH_4NO_3 .
Sódio e Cloro	Sal marinho
Carbono Orgânico	Primário: resultante de fontes automóveis ou industriais Secundário: resultante da oxidação de compostos orgânicos voláteis
Carbono Elementar	Combustão a altas temperaturas de combustível fóssil e biomassa; Traçador de exaustão de engenhos movidos a gasóleo.
Água	Presente como $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 e NaCl.

O carbono elementar e o carbono orgânico pertencem à fracção carbonosa do aerossol. A esta fracção pertencem ainda os carbonatos (CC), mas cuja presença assume apenas alguma relevância em regiões calcárias ou na proximidade de algumas fontes específicas.

O aerossol carbonoso é o principal componente de $PM_{2.5}$ em ambientes urbanos remotos (Afonso *et al.*, 2004), e pode representar até cerca de 50% da massa de aerossóis com diâmetro aerodinâmico equivalente (DAE) inferior a 2,5 micrómetros (Nunes & Pio, 1993)

3.1.1 Carbono Orgânico

O carbono orgânico é lançado directamente para a atmosfera – CO primário - ou pode ser formado *in situ*, pela condensação de produtos de baixa volatilização da foto-oxidação de hidrocarbonetos - CO secundário.

A distinção entre primário e secundário encontra-se, porém, comprometida pela capacidade de alguns compostos coexistirem em fase gasosa e particulada, implicando o termo secundário uma transformação química na fase gasosa e uma mudança de fase (Seinfeld & Pandis, 2006).

As classes de componentes orgânicos envolvidos na sua composição química incluem moléculas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois carboxílicos e compostos complexos que envolvem poliálcoois, sulfuretos e nitratos orgânicos (Pio *et al.*, 2001; Jaeckels *et al.*, 2007).

O CO é emitido maioritariamente por combustão ou por fontes relacionadas com a combustão e, neste caso, é acompanhado também pela formação de CE. Nos casos em que há formação de CO primário sem formação de CE, trata-se de CO primário com origem biogénica constituído, por exemplo, por hidrogénio, oxigénio e azoto. Geralmente, o CO primário tende para a dominância na maioria das áreas poluídas, mas a contribuição de CO secundário é máxima, e pode exceder a contribuição primária, durante os picos de episódios fotoquímicos (Seinfeld & Pandis, 2006). Para além da origem na combustão, o CO primário também possui fontes químicas (indústria e produtos comerciais) e geológicas (combustíveis fósseis).

O CO secundário é formado por reacções fotoquímicas de hidrocarbonetos, ozono e óxidos de azoto, e tem vindo a ser identificado em atmosferas urbanas e rurais (Seinfeld & Pandis, 2006; Gelencsér *et al.*, 2007).

As propriedades ópticas que o CO apresenta são um factor importante na avaliação dos seus efeitos ao nível do balanço radiactivo terrestre. O CO é constituído por uma variedade de hidrocarbonetos incolores conferindo pouca absorção na região do visível do espectro (Afonso *et al.*, 2004). Contudo, na fracção orgânica do material particulado também se encontra uma série de compostos orgânicos mais refractários de cor acastanhada (alcatrões, “*hulis*”), denominado por carbono castanho (*Brown Carbon*), que possuem propriedades ópticas e podem representar cerca de 10% do CO total presente no aerossol atmosférico (Havers *et al.*, 1998).

Em atmosferas de fundo urbano na Europa a contribuição de CO é de 21-54% em $PM_{2.5}$ (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009; Kulmala *et al.*, 2011) e em localizações rurais as concentrações rondam os $3,5 \mu\text{g (C).m}^{-3}$, observando-se um aumento para $5\text{-}20 \mu\text{g (C).m}^{-3}$ em atmosferas poluídas (Seinfeld & Pandis, 2006).

Constantam-se concentrações de CO e de CT mais elevadas durante o Inverno, resultantes da maior utilização das fontes de aquecimento como queima de biomassa. Em simultâneo, as condições favoráveis atmosféricas favoráveis à estagnação podem também ter um papel importante no aumento de concentrações de CT (Sakar *et al.*, 2001).

3.1.2 Carbono Elementar

O carbono elementar também conhecido por carbono negro (CN) ou carbono gráfico (CG), tem uma estrutura química similar à grafite impura e é emitido directamente para a atmosfera, predominantemente, por processos de combustão (Seinfeld & Pandis, 2006). A sua estrutura gráfica torna-o um elemento refractário em processos de oxidação e volatilização, pois constitui a última fracção volatilizável a altas temperaturas e meio oxidante. O CE é também um composto de difícil extracção por processos químicos, visto criar resistência à acção de ácidos ou solventes (Castro, 1997). Nas condições ambientais o CE não é volátil e, ao contrário do CO, absorve fortemente no visível, infravermelho e ultravioleta próximo (Afonso *et al.*, 2004).

O termo fuligem é utilizado pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) para fazer referência a qualquer aerossol com origem em combustão e com capacidade de absorção de luz (Bond & Bergstrom, 2006). Este caracteriza-se como o único tipo de partícula de carbono física e observável que representa todos os sub-terminos anteriormente referidos e consiste quimicamente num arranjo individual de compostos orgânicos, solúveis em solventes orgânicos e matéria carbonácea inorgânica (Gelencsér, 2004).

As várias definições que o CE apresenta podem não referir a mesma fracção do aerossol carbonoso, sendo esta dependente dos métodos utilizados para a sua quantificação.

Neste contexto, no domínio da química da atmosfera, este termo é uma definição operacional que tem como base a estabilidade do carbono a altas temperaturas e, portanto, refere-se ao carbono que não volatiliza a uma temperatura inferior a 550°C (Bond & Bergstrom, 2006).

Relativamente à definição de CN, esta é utilizada sobretudo nos processos atmosféricos que envolvam interacção com a radiação (Bond & Bergstrom, 2006) e usa-se de forma mais corrente quando métodos ópticos estão envolvidos para a sua determinação (Gelencsér, 2004). Afonso *et al.* (2004) afirmam a existência de uma distinção entre CE e CN, traduzindo-se esta na presença de alguns compostos orgânicos complexos em CN. Considerando que existem várias técnicas para determinação de CE e CN, não será pouco vulgar a presença de uma larga incerteza na determinação dos mesmos.

Quanto ao denominado carbono grafítico, este refere-se ao estado molecular do carbono, possuindo estrutura semelhante à da grafite impura, tal como o CE (Bond & Bergstrom, 2006).

O termo CE infere implicitamente que este componente consiste inteiramente em carbono, todavia, nenhum dos métodos usados é capaz de determinar carbono como um elemento (Gelencsér, 2004).

O CE é produzido pela combustão incompleta de combustíveis fósseis utilizados nos transportes, combustão de madeira para aquecimento residencial, produção de energia e processos industriais, sendo emitido directamente para a atmosfera (Jaeckels *et al.*, 2007; WHO, 2013) e incêndios (Jeong *et al.*, 2004).

Embora o CE apresente um baixo dinamismo a nível químico, não volatizando em condições ambiente, é provido de propriedades adsorptivas e catalíticas, conferindo-lhe uma elevada importância no transporte e transformação de poluentes ao nível da troposfera (Cerqueira *et al.*, 2004).

O tempo de vida de CE varia entre uma semana a dez dias, podendo ser transportado entre centenas a milhares de quilómetros da sua fonte e atingir regiões remotas (Husain *et al.*, 2007).

Comparando áreas rurais com áreas urbanas, as últimas possuem maior concentração de CE proveniente principalmente dos veículos a gasóleo, ao passo que as áreas rurais apresentam as concentrações observadas derivam da queima de biomassa (Seinfeld & Pandis, 2006).

Em atmosferas de fundo urbano Europeu, a contribuição de CE é de 5-9% de PM_{2.5} (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

3.1.3 Carbonatos

Os carbonatos são compostos inorgânicos presentes na atmosfera sob a forma particulada, com origem, essencialmente, na erosão de rochas carbonatas (Castro, 1997).

A sua presença no aerossol particulado é normalmente pouco significativa face a outros elementos, representando menos de 5% da massa de carbono total na massa de aerossol. (Pio *et al.*, 1994; Sánchez de la campa *et al.*, 2009; Ho *et al.*, 2011). Contudo, os carbonatos podem influenciar as análises para determinação de CO e de CE por métodos termo-ópticos. Chow *et al.* (2006) demonstraram que a maioria dos carbonatos decompõem-se a temperaturas acima de 800 °C.

3.1.4 Propriedades do aerossol exterior

Um dos parâmetros mais importantes na caracterização do aerossol é a sua distribuição por tamanhos. Este parâmetro é crucial no ciclo de vida de uma partícula, dado que influencia a dinâmica do aerossol na atmosfera, o seu transporte, deposição e tempo de residência (Colbeck & Lazaridis, 2009).

Dado que as partículas apresentam formas irregulares (não esféricas) utiliza-se o parâmetro diâmetro aerodinâmico equivalente (DAE) para a classificação do tamanho das mesmas. O DAE define-se como o diâmetro de uma partícula esférica de densidade unitária que possui a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em estudo, sendo expresso em μm (Seinfeld & Pandis 2006).

Os fenómenos que influenciam a distribuição por tamanhos das partículas apresentam-se esquematizados na Figura 1.

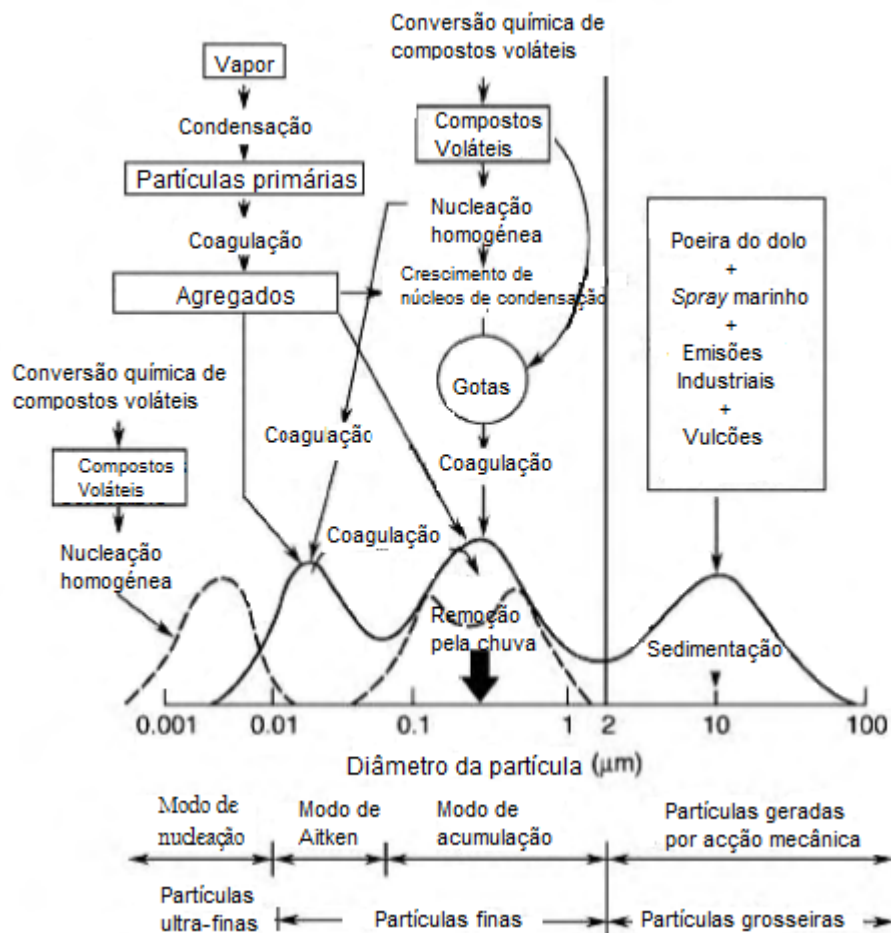


Figura 1 - Origem, processos de formação e distribuição do aerossol (adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts 2000)

A massa de um aerossol apresenta uma distribuição não uniforme compreendendo, tipicamente, um modo fino e um modo grosseiro com uma sobreposição destes modos num intervalo entre 1-3 µm de diâmetro (Colbeck & Lazaridis, 2009). O limite inferior de 1 µm é crucial na divisão da distribuição de partículas em modos, visto que, partículas inferiores a este valor não tendem para a formação de partículas maiores que 1 µm verificando-se, também, o oposto (European Commission, 2004).

As partículas podem ser classificadas tendo por base o seu tamanho de acordo com: (i) a distribuição modal observada (Hinds, 1999); (ii) o diâmetro de corte de 50% e (iii) as variáveis dosimétricas relacionadas com a exposição humana (Colbeck & Lazaridis, 2009).

Em (i) a distribuição modal observada é subdividida em:

- **Modo de nucleação:** partículas com diâmetro inferior a $0,01\ \mu\text{m}$. Estas são formadas por processos de nucleação e o limite inferior desta categoria é ditado pela sensibilidade instrumental de amostragem.

Os gases precursores envolvidos na formação de novas partículas por nucleação homogénea são o H_2SO_4 , NH_3 e H_2O . As novas partículas formadas desenvolvem-se maioritariamente por condensação de outros gases, componentes orgânicos e inorgânicos e possuem um tempo de residência na atmosfera de algumas horas, pois coagulam rapidamente com partículas maiores ou crescem para tamanhos superiores por condensação.

A teoria de nucleação clássica enuncia que este modo se encontra dependente de factores como a concentração de gases precursores, temperatura e humidade relativa, pelo que a diminuição da temperatura e/ou aumento da humidade relativa favorecem o processo (*European Commission*, 2004).

Modo de Aitken: partículas cujo diâmetro se situa entre $0,01$ e $0,1\ \mu\text{m}$.

Estas são formadas por partículas primárias, naturais e antropogénicas, ou por crescimento de partículas do modo de nucleação, por condensação.

Modo de acumulação: partículas cujo intervalo de diâmetros se situa entre $0,1$ e $1\ \mu\text{m}$. São formadas a partir da coagulação de pequenas partículas ou da condensação dos constituintes do vapor.

As partículas no modo de Aitken crescem passando para o modo de acumulação por reações na fase líquida em gotículas de nuvens. Os mecanismos de remoção neste modo são muito lentos e, como tal, há tendência para a acumulação de partículas nesta gama (Seinfeld & Pandis, 2006).

Em (ii) - diâmetro de corte de 50% - corresponde ao DAE para uma eficiência de amostragem ou penetração de 50%. A eficiência em causa corresponde à eficiência dos equipamentos de amostragem.

Em (iii) -Variáveis dosimétricas relacionadas com a exposição humana - PM_{10} (material particulado de DAE igual ou inferior a $10\ \mu\text{m}$) e $PM_{2.5}$ são actualmente as divisões mais comuns e diferem entre si no local de deposição do tracto respiratório.

A classificação das partículas em ultra-finas, finas e grosseiras é definida a partir das características dos instrumentos de medição.

Uma vez na atmosfera, as partículas estão sujeitas a diferentes processos que determinam o seu tempo de vida. As partículas grosseiras são removidas por processos de sedimentação e precipitação. O aerossol particulado representativo do modo de *Aitken* e do modo de acumulação exibe o tempo de vida mais longo na atmosfera – da ordem de dias a algumas semanas- pelo que podem ser sujeitas a transporte a longas distâncias. A sua remoção ocorre principalmente por via húmida.(European Commission, 2004).

3.2 Factores que governam o nível de partículas em ambiente interior

O nível de partículas em ambiente interior é influenciado por vários factores, como emissões directas de fontes interiores de partículas, concentração de partículas no exterior e a sua taxa de infiltração, processos físico-químicos de formação de partículas em ambiente interior e a sua taxa de deposição.

A Figura 2 representa os principais factores responsáveis pelos níveis de partículas observados em ambiente interior.

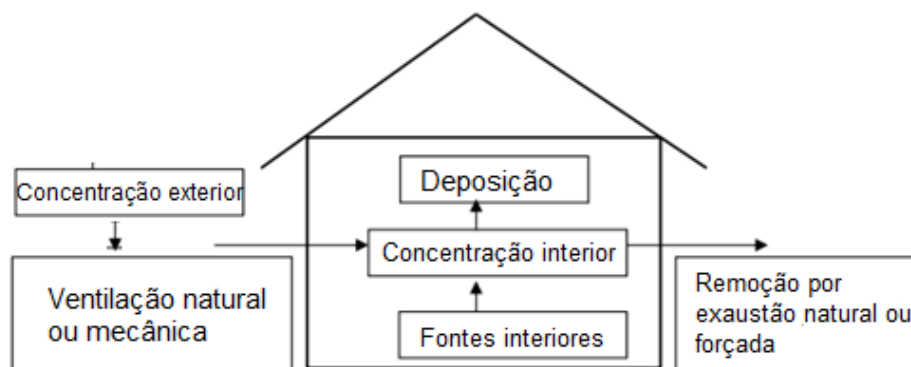


Figura 2 - Factores que influenciam o comportamento de partículas em ambiente interior (adaptado de Morawska & Salthammer, 2006)

Fontes exteriores

O aerossol presente em ambientes interiores é largamente influenciado pela composição e distribuição por tamanhos da matéria particulada exterior que se infiltra no ambiente interior.

O tráfego traduz-se, provavelmente, na maior fonte externa de partículas finas e ultra-finas em zonas urbanas e próximas de estradas (Hasheminassab *et al.*, 2014; Zauli Sajani *et al.*, 2015). Fischer *et al.* (2000) obtiveram um aumento de concentrações de $PM_{2.5}$ entre 15-20% em residências localizadas próximas de vias de tráfego intenso, comparativamente a habitações situadas próximas de vias de fraca intensidade. Concluíram, igualmente, que $PM_{2.5}$ não é um indicador específico de exposição à poluição com origem no tráfego. De acordo com Schauer (2003), a origem maioritária de CE provém da combustão incompleta de combustíveis fósseis e este pode caracterizar-se um bom traçador de poluição de emissões de engenhos que utilizam gasóleo como combustível.

Aliado à emissão de veículos, a poeira e os sulfatos secundários contribuem significativamente para o nível de partículas em ambiente interior (Barraza, 2014; Hoek *et al.*, 2008).

A fracção do material com origem no exterior está directamente ligada às características de ventilação das divisões interiores. As condições ambientais e as estações do ano determinam o comportamento dos ocupantes na abertura e fecho de portas e janelas (Nazaroff, 2004), dificultando ou facilitando a possibilidade de entrada das partículas de origem externa no micro-ambiente interior.

O estudo das fontes exteriores e das características das partículas que resultam destas é essencial para um melhor entendimento do nível e tipo de partículas presentes no interior. Wallace (1996), após efectuar uma revisão de vários estudos sobre partículas interiores, estimou que na ausência de fontes interiores de partículas, as concentrações interiores são cerca de 65% das concentrações exteriores para partículas finas.

Ventilação

A ventilação é o processo de troca de ar interior com o ar exterior. A ventilação mecânica (fornecimento de ar por regulação de caudal tipicamente associada a sistemas de ar- condicionado), a ventilação natural e a infiltração são os três modos principais do processo se realizar.

A ventilação natural diária de material particulado encontra-se associada ao comportamento de abertura de janelas, variáveis meteorológicas, idade da residência e temperatura, tornando-se elementos fundamentais para a regulação de partículas em ambiente interior (MacNeill *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2001).

Por infiltração pode entender-se como a fracção exterior de partículas que penetra nos edifícios, por falhas e fissuras, permanecendo suspensa sob condições de estado estacionário (Kearney *et al.*, 2014)

Long *et al.* (2001) demonstraram que as partículas apresentaram uma maior eficiência de infiltração em ambiente interior de residências em comparação com partículas ultra-finas e grosseiras. Aliado a este estudo, algumas publicações afirmam que PM_{2.5} podem dar um contributo significativo para a concentração de partículas no interior, em especial quando a taxa de troca de ar é elevada (Abt *et al.*, 2000; Meng *et al.*, 2000).

A ventilação é fundamental para a regulação dos níveis de partículas em micro-ambientes interiores visto que uma maior taxa de troca de ar com o exterior tende para a diminuição dos níveis de partículas na presença de fontes interiores significativas. Outro facto menos explorado é que quanto menor a taxa de ar trocado maior será o tempo disponível para o crescimento do tamanho da partícula por mudança de fase, resultando em partículas de tamanho maior.

Fontes interiores

Como fontes em ambiente interior de PM_{2.5} talvez a confecção de alimentos seja a mais referenciada. Num artigo de revisão referente a emissões provenientes da confecção de alimentos Abdullahi *et al.* (2013) constataram que esta actividade resulta, geralmente, na emissão de material particulado fino e ultra-fino.

O tipo de confecção - fritar, grelhar, cozer - o tipo de combustível usado na confecção e os vários tipos de gordura - óleo, azeite - são as variáveis estudadas por vários investigadores. Entre grelhar e fritar, He *et al.* (2004) demonstraram que, a primeira provocava um aumento de 30 vezes e a segunda um aumento de 90 vezes da concentração de PM_{2.5}, relativamente às concentrações de fundo.

Contudo, Meng *et al.* (2009) num estudo sobre efeitos de factores físico-ambientais na concentração em massa de PM_{2.5}, tendo por base os dados recolhidos no estudo RIOPA (*Relationship of Indoor, Outdoor and Personal Air*) não verificaram efeitos

significativos nas concentrações de partículas por influência de emissões com origem na confecção.

O mesmo se verificou no estudo EXPOLIS (Lai *et al.*, 2006), mas somente na cidade de Helsínquia. Os autores afirmam que o tipo, o tempo e a frequência de confecção, acompanhado do *design* da cozinha e sistema de extracção, podem ser a causa para tais observações.

Saliente-se ainda que a confecção de alimentos tanto contribui para o aerossol interior como exterior, tendo mesmo sido assinalada como um contributo importante para as excedências de $PM_{2.5}$ em Pittsburgh (Estados Unidos da América) por via de emissões provenientes da restauração (Cabada *et al.*, 2002).

A par do acto de cozinhar, o fumo do tabaco, queima de velas, queima de biomassa e outras actividades de combustão interior são fontes internas igualmente identificadas pela comunidade científica como tendo influência na concentração de partículas (Meng *et al.*, 2009; Wallace *et al.*, 2000)

Nos estudos efectuados já realizados sobre partículas em ambiente interior, por regra, é mencionado se a residência contempla fumadores, podendo este ser um factor, segundo Jiang *et al.* (2010) e He *et al.* (2004), capaz de contribuir para o aumento em cerca de 3 vezes da concentração de $PM_{2.5}$ comparativamente com a ausência de fumadores.

Qualquer acto de combustão está associado a um aumento do nível de partículas, no entanto, a combustão de biomassa encontra-se associada a um aumento de partículas finas (Maroni *et al.*, 1995).

Actividades associadas aos ocupantes dos ambientes interiores, como limpeza – especialmente o acto de aspirar e o uso de produtos químicos de limpeza – e a movimentação, estão relacionados com a formação de partículas por reacções químicas de outros poluentes e/ou resuspensão das mesmas em atmosfera interior (Morawska & Salthammer, 2006).

Uma fonte interior de partículas pode ser de origem secundária resultante da oxidação de COVs, muitos deles de origem interna, como materiais de construção, mobiliário e actividades domésticas (Wang *et al.*, 2014; Abdullahi *et al.*, 2013; Singer *et al.*, 2006).

Note-se ainda que as fontes interiores de matéria particulada tendem a ser localizadas e episódicas (Nazaroff, 2004), pelo que, diferentes divisões do mesmo espaço interior possuem, geralmente, diferentes níveis de partículas.

Remoção

Em ambiente interior são vários os destinos possíveis das partículas e qualquer superfície torna-se um reservatório de partículas. A deposição de partículas em superfícies realiza-se em função do diâmetro e efectua-se por diferentes mecanismos físicos, como a sedimentação gravítica e a difusão (Morawska & Salthammer, 2006).

Zauli Sajani *et al.* (2015) realizaram um estudo, tendo por base uma taxa de troca de ar constante e mantendo-a artificialmente em ambiente interno livre de fontes internas, estudaram a relação entre as concentrações de PM_{2.5} interiores e exteriores em dois tipos de local: residencial e de tráfego. Obtiveram como conclusões que a deposição em superfícies interiores é, provavelmente, a causa maior para a perda de material particulado no ar interior.

Inserido nas actividades interiores, a resuspensão de partículas - processo inverso da deposição - deve-se à movimentação de pessoas e animais, assim como a actividades de limpeza do pó doméstico e a aspiração. Tucker *et al.* (2000) demonstraram que estes são factores significativos para a presença de partículas em atmosfera interior. O pisoteio sobre carpetes por parte dos habitantes e os próprios tecidos das roupas dos habitantes foram também factores estudados e provados como responsáveis pelo aumento circunstancial de partículas (Wallace, 2000; Ferro *et al.*, 2004).

A remoção e diluição do nível de partículas em ambiente interior, como referido anteriormente, estão intimamente ligadas às condições de ventilação e comportamento por parte dos habitantes na abertura e porta de janelas.

3.3 Concentrações de partículas e seu conteúdo carbonoso

Nos estudos já realizados existe uma grande variabilidade de condições operatórias, como o número de horas de amostragem, o número de habitantes, os diferentes métodos para determinação do conteúdo carbonoso, os diferentes tipos de habitações e, inclusive, a amostragem de diferentes tamanhos de partículas.

A informação relativamente ao ambiente exterior é sempre mais desenvolvida comparativamente ao ambiente interior e o mesmo acontece entre PM₁₀ e PM_{2.5}, isto é, o conhecimento para PM_{2.5} encontra-se menos aprofundado.

O conteúdo carbonáceo, também alvo de análise no presente estudo, é cada vez mais um elemento vulgar analisado no material particulado amostrado em vários tipos de micro-ambiente interior, com tendência para a pesquisa em diâmetros de partículas cada vez mais pequenas.

Aquando da análise de concentrações de $PM_{2.5}$ e da sua composição química, para além das concentrações de cada elemento, são utilizados parâmetros como o rácio de concentrações entre o ambiente interior e exterior (I/E), a razão CO/CE e correlações com diferentes possibilidades de combinações.

O rácio I/E das concentrações de $PM_{2.5}$ e das espécies carbonáceas (CO e CE) oferece uma indicação sobre que fracção interior possui origem ou deriva de ambiente exterior. Na ausência de fontes interiores o rácio I/E será inferior ou igual à unidade.

A razão CO/CE é vulgarmente utilizada como traçador de combustão e como parâmetro para o estudo da transformação das características do aerossol carbonoso (Ho *et al.*, 2004; Pio *et al.*, 2011).

Chow *et al.* (1996) e Castro *et al.* (1999) obtiveram valores de rácio CO/CE superiores, a 2,0 e 1,1, respectivamente, como indicativos da presença de aerossol orgânico secundário em ambiente urbano.

Em relação à componente carbonosa do material particulado, Zauli Sajani *et al.* (2015) identificaram o CO como o maior contribuinte para o $PM_{2.5}$ interior, seguido de CE e sulfatos. Saliente-se que as análises realizadas a $PM_{2.5}$ exterior também identificaram o CO como o maior componente, mas em magnitude inferior ao verificado em ambiente interior. Concluíram igualmente que os rácios I/E para $PM_{2.5}$ foram de magnitude superior em locais de tráfego em relação a locais residenciais.

Jones *et al.* (2000) numa publicação referente à composição química do aerossol interior, concluíram que o teor em CO aumentava do exterior para o interior das residências e que este aumento se verificava com maior evidência nas partículas finas.

Hasheminassab *et al.* (2014) realizaram medições de $PM_{2.5}$ em três lares de idosos de Los Angeles (ausência de fumadores) durante um ano para identificação das respectivas fontes e composição química, concluindo que, emissões de veículos foram a fonte com maior peso na formação de $PM_{2.5}$ interior e exterior. Quanto ao elemento CO, determinaram que $PM_{2.5}$ interior possuía 44% deste elemento e $PM_{2.5}$ exterior 33%.

Na mesma cidade, entre 1999 e 2001 realizaram-se amostragens de partículas em 88 residências e Polidori *et al.* (2006) verificaram que o CE constituía cerca de 7% da concentração mássica de $PM_{2.5}$ interior e exterior. O CO foi igualmente quantificado tendo-se obtido 48% para $PM_{2.5}$ interior e 29% para $PM_{2.5}$ exterior.

Os resultados de estudos concretizados por outros autores para a razão CO/CE e para o material particulado e composição química associada encontram-se compilados na Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente.

Tabela 3 - Rácios CO/CE obtidos para vários tipos de atmosfera

LOCAL	TIPO DE AMBIENTE	CO/CE	REFERÊNCIA
Payerne, Suíça	Rural	2,75	Hueglin <i>et al.</i> , 2005
Basileia, Suíça	Sub-urbano	2,00	Hueglin <i>et al.</i> , 2005
Viena, Áustria	Urbano	1,21	Puxbaum <i>et al.</i> , 2004
Porto, Portugal	Fundo urbano	2,6	
Coimbra, Portugal	Fundo urbano	4,5	
Porto, Portugal	Fundo à beira-estrada	2,0	Pio <i>et al.</i> , 2011
Lisboa, Portugal	Urbano	0,73	
Madrid, Espanha	Urbano	1,0	
Lisboa, Portugal	Urbano - túnel	3,1	

Tabela 4 - Resultados obtidos para $PM_{2.5}$, CO e CE (em $\mu m.m^{-3}$) em atmosferas interiores e exteriores

LOCAL (Nº DE RESIDÊNCIAS)	AMBIENTE INTERIOR				AMBIENTE EXTERIOR				I/E			REFERÊNCIA
	$PM_{2.5}$	CO	CE	CO/CE	$PM_{2.5}$	CO	CE	CO/CE	$PM_{2.5}$	CO	CE	
Erfurt, Alemanha (1)	6,9				9,2				0,79			Cyrys <i>et al.</i> , 2004
Regina, Canada (106)	9,42		0,25		6,68		0,27					Héroux <i>et al.</i> , 2010
Florida, USA (9)	9,3	26,5	1,7		11,3	8,0	1,5					Olson <i>et al.</i> , 2007
Hong Kong, China (5)	55,4	11,3	4,8		78,4	12,6	6,4		0,8	1,02	0,80	Ho <i>et al.</i> , 2004
California, USA (20)		14,8	2,0			12,3	2,5			1,4	0,8	Na <i>et al.</i> , 2005
Shaanxi, China (3)	237,2	61,1	6,2		267,5	58,6	6,6		0,89	1,04	0,93	Zhu <i>et al.</i> , 2010
Estocolmo, Suécia (34)	8,4				9,3				1,02			Wichmann <i>et al.</i> , 2010
Essex, Reino Unido (5)	39,0				18,0				2,11			Nasir & Colbeck, 2013
Osaka, Japão (10)					27,0	3,9	10,0					Funasaka <i>et al.</i> , 1999
Baltimore, USA (1)	6,7	9,7	0,4	24,3	18,9	5,4	0,5					Landis <i>et al.</i> , 2001
Washington (1)			0,4				0,7					LaRosa <i>et al.</i> , 2002
Amsterdão, Holanda (1)					34,4	6,7	1,7	4,7				Viana <i>et al.</i> , 2007
Barcelona, Espanha (1)					29,1	6,9	2,6	3,1				Viana <i>et al.</i> , 2007
Ghent, Bélgica (1)					20,8	5,4	1,2	4,4				Viana <i>et al.</i> , 2007
Shangai, China (2)					65	14,9	6,5					Ye <i>et al.</i> , 2003

3.4 Impactes do Aerossol na saúde

Estudos epidemiológicos realizados ao longo dos últimos tempos têm demonstrado a existência de uma correlação entre a presença de partículas em vários tipos de ambiente e efeitos adversos na saúde humana (Koike & Kobayashi, 2006).

O potencial efeito negativo das partículas é inversamente proporcional ao tamanho das mesmas, ou de outro modo, quanto mais pequenas as partículas maior o potencial para causar danos na saúde. O facto de apresentarem uma área superficial mais elevada por unidade de massa resulta no favorecimento da solubilização, entrando com maior facilidade nas células e daí serem transportadas dos pulmões até outros órgãos. Este facto determinou a classificação das partículas em fracção inalável, torácica e respirável, correspondendo a fracção inalável à massa total de partículas inalável pelo nariz e boca, a fracção torácica à massa de partículas que penetra para além da laringe e, por último, a fracção respirável correspondendo à massa de partículas que penetra na região alveolar dos pulmões. Esta última fracção encontra-se associada às $PM_{2.5}$ e interferem nas trocas gasosas desta região pulmonar (DEFRA, 2002).

As doenças mais comuns relacionadas com a alta concentração de partículas tratam-se de doenças respiratórias como asma, bronquite e todo o tipo de doenças pulmonares e cardiovasculares. Actualmente, nesta área, tenta-se perceber a relação entre $PM_{2.5}$ proveniente de episódios de poluição atmosférica com a admissão de utentes nos hospitais e seus efeitos a longo-prazo na saúde humana (WHO, 2013). Petroeschovsky *et al.* (2001) evidenciaram uma associação significativa entre admissões hospitalares e concentrações de partículas finas.

Especificando para a composição do aerossol particulado, novas evidências revelam uma relação entre o CE e efeitos cardiovasculares e mortalidade prematura, para exposição a curto-termo (24 horas) e longo-termo (anual). Contudo, fica a ressalva de que tais efeitos podem não estar directamente relacionados com o CE, mas que este pode ser utilizado como um traçador de combustão (WHO, 2013).

Quanto ao CO, este tem sido incluído com menor frequência em estudos epidemiológicos do que o CE e com a dificuldade técnica acrescida de distinção entre CO com origem primária e secundária. Porém, tem sido comprovada a associação entre este composto e alterações cardiovasculares (WHO, 2013).

Ressalva-se que as fontes interiores operam de forma independente das fontes exteriores e, como tal, o efeito destas na exposição e efeitos na saúde humana, devem

ser considerados independentes dos efeitos da exposição exterior das partículas (Wilson *et al.*, 2000).

3.5 Enquadramento Legislativo

3.5.1 Qualidade do ar interior

Para os espaços interiores para fins habitacionais o Decreto-Lei n.º 118/2013, referente ao Sistema de Certificação Energética dos Edifícios, apresenta regulamento apenas para a certificação energética, no entanto, para edifícios novos e já existentes de comércio e serviços dotados de sistemas de climatização ou apenas de ventilação, o presente decreto redige obrigatoriedade de cumprimento dos limiares de protecção para determinados poluentes.

A título de exemplo, são discriminados na Tabela 5 os valores respeitantes ao material particulado.

Tabela 5 - Limiar de protecção e margem de tolerância para poluentes físico-químicos previstos na Portaria n.º 353A/2013

PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO	UNIDADE	LIMIAR DE PROTECÇÃO (MÉDIA DE 8 HORAS)	MARGEM DE TOLERÂNCIA [%]
Fracção PM ₁₀	[µg.m ⁻³]	50	100
Fracção PM _{2.5}	[µg.m ⁻³]	25	100

3.5.2 Qualidade do ar exterior

O Decreto-Lei n.º102/2010 define o panorama legislativo da Gestão da Qualidade do Ar Ambiente e transpõe a Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio, referente à Qualidade do Ar Ambiente e a um Ar Mais Limpo na Europa, incluindo, o formulado pela 4ª Directiva-Filha, Directiva 2004/107/CE.

No que respeita às partículas, este diploma estabelece objectivos de qualidade do ar para PM₁₀ e PM_{2.5}, compreendendo o valor-limite e os objectivos relacionados com a exposição. O ano de 2015 é importante para a consideração de PM_{2.5} na legislação, dado que é o ano de passagem de valor-alvo para valor-limite.

A Tabela 6 apresenta os valores consagrados no dito diploma para $PM_{2.5}$.

Tabela 6 – Parâmetros de referência definidos no Decreto-Lei n.º 2012/2010 para $PM_{2.5}$

PERÍODO DE REFERÊNCIA	VALOR-LIMITE [$\mu g.m^{-3}$]	MARGEM DE TOLERÂNCIA [%]	DATA LIMITE PARA OBSERVÂNCIA DO VALOR-LIMITE
Ano civil	25	Sem margem a partir de 1 de Janeiro de 2015	1 de Janeiro de 2015
Ano civil	20		1 de Janeiro de 2020

Relativamente ao limite de concentração de exposição de $PM_{2.5}$ o valor é de $20 \mu g.m^{-3}$, a ser observado no ano de 2015.

O Decreto-Lei prevê ainda a avaliação de fenómenos naturais e o desconto destes na concentração das partículas caso se verifiquem excedências ao valor-limite.

Consideram-se contribuições provenientes de fontes naturais as “emissões de poluente que não são causadas directa nem indirectamente por actividades humanas, onde se incluem catástrofes naturais como erupções vulcânicas, actividade sísmica, actividade geotérmica, incêndios florestais incontrolados, ventos de grande intensidade ou a re-suspensão ou transporte atmosférico de partículas naturais provenientes de regiões secas”.

A Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) é a responsável pelo envio dos valores à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e pela avaliação dos dias em que ocorreram eventos, pelo que a APA é responsabilizada pelo envio dos dados à Comissão Europeia.

A nível da Região Norte, PM_{10} é monitorizado em 21 estações e $PM_{2.5}$ em 5 estações da Rede de Medida da Qualidade do Ar da Região Norte.

4 Metodologia

4.1 Área de estudo

As residências alvo de amostragem situam-se nos municípios de Gondomar e e da Maia, ambos pertencentes ao distrito do Porto.

A Figura 3 proporciona uma visão de satélite da localização geográfica das freguesias onde as residências se situam, para melhor percepção das distâncias reais entre as mesmas.

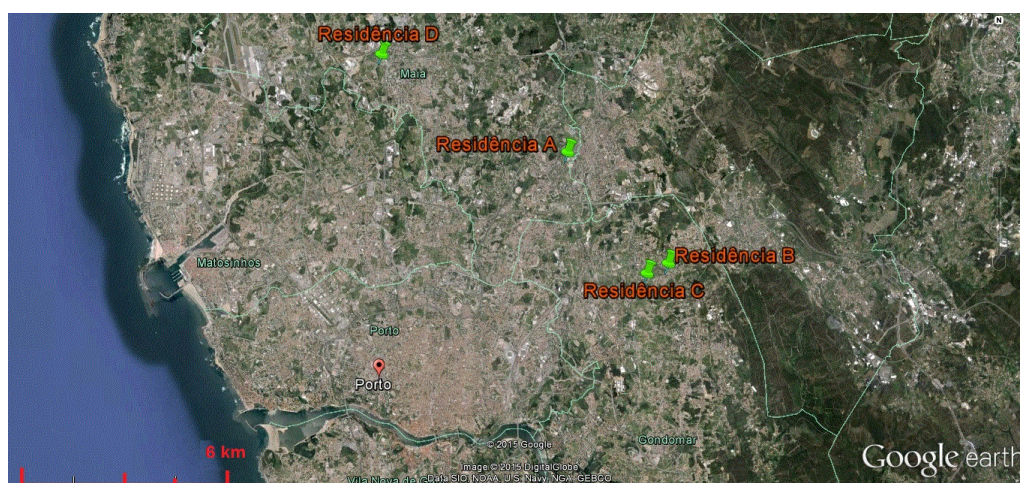


Figura 3 - Imagem satélite da localização das residências (Fonte: Google Earth)

O Município de Gondomar possui 168 027 habitantes e uma área total de 131,86 km². As freguesias de Baguim do Monte e de Rio Tinto são duas das sete freguesias pertencentes ao concelho e neste situam-se duas das residências alvo de amostragem.

O Município da Maia possui menor extensão em área comparativamente a Gondomar – cerca de 83 km²- para quase o mesmo número de habitantes- 135 306 - e encontra-se sub-dividida em 10 freguesias. Inserido neste concelho, encontram-se duas das residências em estudo, uma na freguesia de Águas Santas e outra na freguesia da Cidade da Maia.

A Tabela 7 resume as características populacionais dos concelhos e respectivas freguesias acima mencionadas.

Tabela 7 - Características das Freguesias das habitações alvo de amostragem

CONCELHO	FREGUESIA	POPULAÇÃO (HABITANTES)	ÁREA TERRITORIAL (KM ²)	DENSIDADE POPULACIONAL (HAB/KM ²)
Gondomar	Baguim do Monte	14100	5,46	2582
	Rio Tinto	50762	9,2	5518
Maia	Águas Santas	27 470	7,86	3495
	Cidade da Maia	24069	10,42	1158

4.1.1 Caracterização dos concelhos a nível de emissões e qualidade do ar

Segundo a CCDRN (2008), na sua publicação *Inventário das Emissões de Poluentes Atmosféricos da Região Norte*, são identificadas as seguintes fontes industriais pontuais de vários poluentes, nomeadamente de PM₁₀, nos concelhos de Gondomar e Maia:

- Siderurgia Nacional da Maia, Maia
- Central de Ciclo Combinado da Tapada do Outeiro, Gondomar- TURBOGÁS
- Serviço InterMunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto, Baguim do Monte - LIPOR I
- Central de Valorização Energética e Aterro Sanitário, Lugar de Crestins, Maia – LIPOR II

Especificando para o poluente PM₁₀, o sector económico com maior contribuição na Região Norte denomina-se de Processos de Produção, que contempla por exemplo, processos da indústria do petróleo, aço, química, madeira.

Relativamente às emissões atmosféricas de PM_{2.5}, a combustão residencial foi identificada como o maior contribuinte para as mesmas

O mesmo relatório apresenta as vias rodoviárias com maior impacto a nível de poluição ambiental da Região Norte, nas quais, parte das identificadas localizam-se nas imediações ou no trajecto das residências alvo de amostragem, nomeadamente:

- A4: distância de 2 km da residência de Águas Santas e 5 km da residência da Freguesia de Baguim do Monte
- EN 107: situa-se à face da estrada nacional da residência da Freguesia da Cidade da Maia
- EN 13: estrada a 1 km da residência da Freguesia da Cidade da Maia

Ainda em relação ao factor tráfego rodoviário, o relatório indica que a categoria de pesados de mercadorias é o maior contribuinte para as emissões de partículas, seguido dos veículos ligeiros movidos a gasóleo.

No entanto, apesar das partículas estarem associadas à queima de combustível de veículos a gasóleo, os veículos ligeiros a gasolina representam cerca de 70% do parque automóvel da Região Norte em 2008 (CCDRN, 2009). Actualmente, os veículos ligeiros movidos a gasóleo representam 44% da categoria em causa, tendo diminuído significativamente face à campanha referida anteriormente realizada pela entidade (CCDRN, 2014).

Relativamente à qualidade do ar atmosférico, das cinco estações que monitorizam $PM_{2.5}$, a estação D. Manuel II na Freguesia de Vermoim, concelho da Maia é a que se situa mais próxima dos locais alvo de amostragem da presente dissertação. Analisando o histórico de concentração de $PM_{2.5}$ desta estação de tráfego urbano, apresentado na Tabela 8, verifica-se a tendência para a diminuição dos valores das concentrações médias e máximas registadas em base diária entre 2009 e 2013.

Tabela 8 - Média de $PM_{2.5}$ registada na estação D. Manuel II

Ano	Média anual [$\mu\text{g.m}^{-3}$, base diária]	Máximo [$\mu\text{g.m}^{-3}$, base diária]
2009	7,8	56,9
2010	8,8	52,8
2011	5,5	53,8
2012	5,6	40,1
2013	4,8	34,4

Caso haja episódios de excedência de partículas – valor limite diário e anual- a APA é responsável pela avaliação e origem de cada episódio e pelo desconto dos dias em que as fontes naturais são a causa da excedência. A metodologia e o resultado das avaliações encontram-se no Relatório Anual de Identificação de Eventos Naturais.

Na última edição do Relatório (APA, 2014), referente à avaliação dos dados da monitorização do poluente PM_{10} do ano 2013 pela Rede de Monitorização da Qualidade do Ar em Portugal, a redução na média anual situou-se entre 0,2 e 1,6 $\mu g.m^{-3}$, após a aplicação da metodologia de desconto das contribuições dos eventos naturais. Na Região Norte este valor variou entre 0,2 e 0,3 $\mu g.m^{-3}$ sendo a menos afectada por eventos naturais. Verificou-se igualmente que as estações do ano Primavera e Verão possuem maior registo de ocorrências de episódios naturais.

No total, foram aplicados 84 dias de desconto ao número de excedências totais nacionais. Como exemplo, apresenta-se na Tabela 9 o número de dias descontados nas estações de monitorização mais próximos dos locais de amostragem:

Tabela 9 - Número de dias considerados como eventos naturais.

Estação de Monitorização	Número de excedências totais	Número de excedências com desconto
Ermesinde - Valongo	19	19
D. Manuel II - Vermoim	17	15

O balanço do ano 2013 em relação ao poluente PM_{10} é positivo dado que não se ultrapassaram as 35 excedências do valor-limite delineadas por lei, tendo sido caso inédito na conformidade legal do poluente em causa.

4.1.2 Caracterização das Residências

Num total de quatro - A a D - as residências apresentam características comuns e diferentes entre si, sendo discriminadas adiante.

O critério de escolha preponderante foi a acessibilidade geográfica e a facilidade de acesso ao interior.

Residência A

A residência A localizada em Águas Santas (coordenadas: 41°12'42.07"N; 8°33'53.01"O), de tipologia andar-moradia, situa-se à face de uma estrada nacional com intensidade elevada de tráfego automóvel, variando entre automóvel ligeiro de passageiros, comercial, transportes públicos e veículos pesados de mercadorias.

O número de habitantes fixos que habitam esta residência é de três, sendo que um elemento encontra-se ausente metade da semana. Um dos habitantes é fumador. Normalmente, durante os dias úteis a habitação encontra-se desocupada cerca de 8 horas. A confecção de alimentos, usando como combustível o gás natural, não se efectua diariamente. Nesta residência existem animais domésticos: 3 gatos e 1 cão.

O equipamento de amostragem de partículas posicionou-se na cozinha da residência, a 1,70 m do pavimento, em frente à porta que serve de entrada principal, estando esta aberta pelo menos metade do dia. A porta é de acesso directo ao jardim e fica a 20 m da estrada nacional. O equipamento de amostragem exterior posicionou-se a 5 m do equipamento interior e a 17 m da estrada nacional e a 1,30 m do solo.

A recolha de amostras decorreu entre os meses de Novembro e Janeiro.

Residência B

A residência B é um apartamento no 2º andar de uma propriedade horizontal com 15 anos e localiza-se em Baguim do Monte (coordenadas: 41°10'57.81"N; 8°31'47.80"O), concelho de Gondomar. A sua área total é de 130m².

O prédio situa-se face à estrada nacional com elevada intensidade de tráfego automóvel, contudo, o apartamento em si fica um pouco resguardado da poluição directa, proveniente da estrada nacional, devido à forma em “L” do prédio que funciona como uma barreira física.

Nesta habitação há três residentes que se encontram presentes de um modo praticamente contínuo ao longo do dia. Dois dos residentes passam a maior parte do dia na divisão onde se instalou o equipamento interior. A confecção de alimentos é realizada com gás natural e duas vezes por dia. Nenhum dos residentes é fumador e não existem animais domésticos.

O equipamento interior foi instalado na divisão da cozinha (13 m²) a 3 m da porta de acesso à varanda e a 1,70 m do pavimento. Geralmente, a porta de acesso à varanda encontrou-se fechada. O equipamento exterior foi instalado na varanda do apartamento a cerca de 1,5 m da parede e a 30 m da estrada nacional.

A recolha de amostras procedeu-se entre os meses de Janeiro e Fevereiro.

Residência C

A residência C (coordenadas: 41°10'48.35"N; 8°32'14.31"O), situada no mesmo concelho e freguesia que a residência B, dista desta cerca de 1 km e foi edificada há cerca de 70 anos.

A sua edificação é à face da mesma estrada nacional que a residência B, existindo um passeio pedonal como interface entre a habitação e a estrada.

Fumadores e animais domésticos não frequentam a habitação. O número total de residentes fixos nesta habitação é de dois e encontram-se na divisão de instalação do equipamento interior- cozinha - à hora das refeições principais e secundárias.

A cozinha apresenta uma área de 16 m² e existem duas portas interiores - uma com acesso a um pátio interior e a uma garagem e outra, com acesso a outra divisão que possui acesso directo ao exterior- estando ambas as portas geralmente abertas. A porta de acesso directo ao exterior apresenta uma frincha de cerca de 1 m de largura por 2 cm de altura. A cozinha possui lareira, mas dado o período de amostragem ter sido realizado na Primavera, esta não foi utilizada. A confecção de alimentos foi realizada todos os dias, por vezes, com interrupção no fim-de-semana.

O equipamento exterior, situado na varanda do 1º andar da moradia com face directa para a estrada nacional, situou-se a 4 m do solo e a 1 m da parede lateral da mesma. O equipamento interior situou-se a 1,5 m do solo e perto da porta de acesso ao pátio e garagem.

Durante as amostragens ocorreram obras de construção civil na residência situada em frente à residência C e o período de recolha de partículas efectou-se durante o mês de Março.

Residência D

A última residência (D), situa-se na freguesia Cidade da Maia (coordenadas: 41°14'14.23"N; 8°37'45.45"O) e dista cerca de 12,8 km da residência A, localizada no mesmo concelho.

O apartamento com cerca de 17 anos situa-se no 1º andar de um prédio com 5 andares. O prédio situa-se face à estrada nacional, porém, o apartamento encontra-se virado somente para as traseiras do prédio, não tendo face directa com a estrada mais movimentada. A estrada nacional em causa apresenta tráfego automóvel intenso e com a presença de todo o tipo de parque automóvel, dado que fica numa via de saída para a zona industrial.

O número de elementos fixos que habitam a habitação é de dois, no entanto, ao fim-de-semana, os habitantes podem-se ausentar-se totalmente, ou pelo contrário, a residência pode receber o quádruplo dos habitantes fixos.

Geralmente, é confeccionada uma refeição diária e os dois elementos fixos encontram-se na residência somente a partir do final da tarde e até ao início da manhã seguinte. Não há presença de fumadores e de animais domésticos.

Tal como nos outros casos, o equipamento interior ficou alojado na cozinha, cuja área é de 14 m² e a 1 m do pavimento. A cozinha apresenta uma porta de acesso à varanda que foi modificada para marquise. O equipamento exterior, instalado a 6 m do solo, permaneceu localizado no exterior da marquise ficando ao nível da habitação.

A recolha de amostras procedeu-se no mês de Abril.

No Apêndice I apresenta-se um quadro-resumo das características anteriormente referidas e de outras observações adicionais.

4.2 Método de amostragem

Para se atingir os objectivos propostos nesta dissertação, recorreu-se à utilização do equipamento *MiniVolTM Tactical Air Sampler (TAS)* como meio para a recolha de PM_{2.5} no interior e exterior das habitações. O equipamento amostrador portátil (Figura 4), desenvolvido em parceria com *United States Environmental Protection Agency (USEPA)* e a *AIRMETRICS*, oferece resultados próximos dos métodos de referência para a amostragem de partículas.

O equipamento amostrador é composto por:

- uma cabeça com diâmetro de corte 2,5 µm, por impacção, cuja base possui um porta-filtros para filtros de diâmetro 47 mm;
- uma bomba de diafragma possível de programada temporalmente;
- um rotâmetro para medição de caudal;



Figura 4 - MiniVolTM TAS

de

ser

- um relógio conectado a um módulo electrónico para programação temporal da bomba, com o intuito de seleccionar o dia, hora de início e o fim das amostragens.

É aconselhável pelo fabricante a utilização de um caudal superior a 5 L/min em condições ambiente para assegurar uma eficiência de separação elevada, pelo que se respeitou a indicação ao utilizar um caudal operacional médio no mesmo valor.

As amostragens decorreram em séries de 72 horas e em simultâneo entre o interior e exterior das residências.

No total foram recolhidas 14 amostras (7 interiores e 7 exteriores) por cada residência. Para efeitos de controlo de qualidade, em cada residência, sujeitaram-se ainda 3 filtros brancos de campo ao mesmo procedimento que os filtros amostrados, excepto no que se refere à passagem de ar a amostrar.

Previamente a cada amostragem pelo equipamento TAS, procedeu-se à preparação dos filtros em laboratório. Os filtros de fibra de quartzo (Whatman QMA), com diâmetro de 47 mm, foram previamente calcinados a uma temperatura de 550 °C, durante 5 horas, com o intuito de remover contaminantes orgânicos. Os mesmos foram acondicionados em caixas de *Petri* identificadas na base e na tampa com a mesma designação - letra respectiva a cada residência e o número da amostra em causa. Por convenção, os filtros ímpares corresponderam a amostragens efectuadas no interior das habitações e os pares corresponderam a amostragens efectuadas no exterior.

Tratando-se de um método gravimétrico, os filtros foram sujeitos a pesagens antes e após a realização das amostragens, utilizando-se uma balança electrónica (RADWAG, modelo MYA/5/2Y/F), de sensibilidade 1 µg. Previamente a cada pesagem, os filtros foram estabilizados à temperatura e humidade da sala onde se efectuaram as pesagens. A média da massa de cada filtro foi determinada com base em cinco pesagens cuja diferença máxima absoluta foi inferior a 15 µg entre si. Todo o manuseamento dos filtros foi efectuado com luvas e auxílio de pinças metálicas limpas e desinfectadas periodicamente.

4.2.1 Método de análise Termo-Óptico

O sistema desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) da Universidade de Aveiro (Figura 5) possibilita uma análise ao conteúdo em carbono de um filtro com partículas.



Figura 5 - Sistema termo-óptico por transmitância

O método termo-óptico contempla um sistema de dois fornos em série programáveis, uma componente óptica responsável pela leitura da transmitância da luz através de um filtro, um circuito de gases que auxiliam na oxidação do conteúdo do filtro amostrado e um analisador de CO_2 para quantificação do material carbonoso.

A Figura 6 ilustra a visão geral do sistema físico e sistema gasoso do processo.

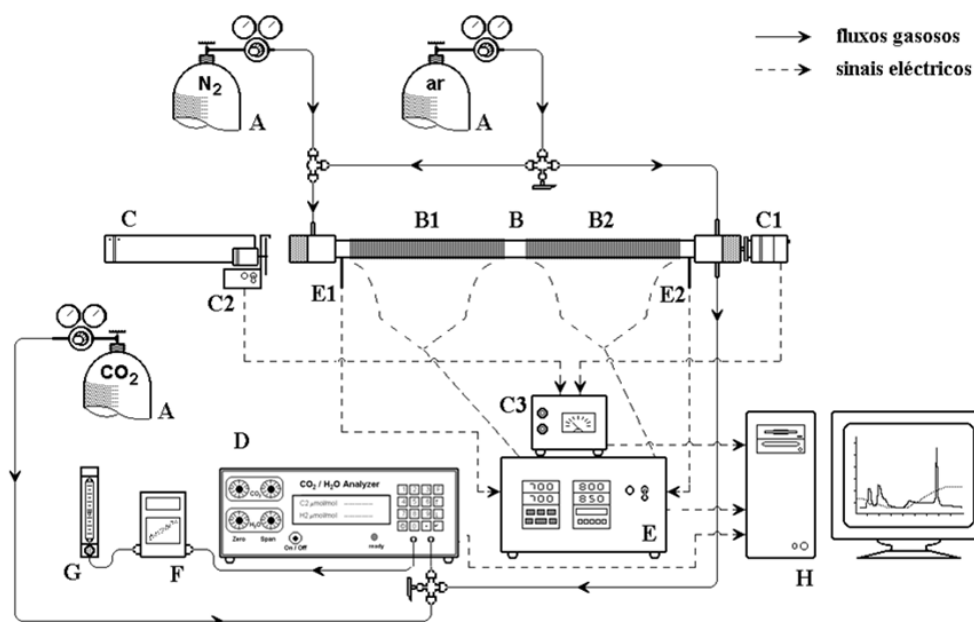


Figura 6 - Representação esquemática do sistema de análise de carbono particulado

Legenda: A-garrafa de gás; B-forno de quartzo; B1-zona 1 de aquecimento; B2-zona 2 de aquecimento; C-laser; C1-detector; C2-pulsador; C3-transdutor; D-espectrofotómetro e infravermelhos não dispersivo (NDIR); E- controlador de temperatura PID; E1, E2-termopares; F- medidor de fluxo mássico; G- rotâmetro; H-computador.

Para iniciar a amostragem cortam-se, com o auxílio de um vazador, um par de discos com diâmetro de 9 mm do filtro amostrado. Os discos são colocados no interior do denominado porta-amostras - um em posição vertical e outro em posição horizontal - para minimização de erros de leitura.

A colocação dos discos no porta-amostras deve ser cuidada dado que a distância entre o fim do suporte e a amostra deve ser a mínima possível, de modo a evitar leituras processuais diferentes entre ciclos de análise.

A zona 1 de aquecimento (B1) deve apresentar-se a uma temperatura inferior a 45°C no momento da colocação do porta-amostra no interior do forno de quartzo, para se evitar uma libertação não contabilizada de compostos orgânicos mais voláteis.

Após a colocação do porta-amostra, é necessário que o analisador de CO₂ (D)-espectrofotómetro de infra-vermelhos não dispersivo (NDIR), LICOR modelo LI- 6262, estabilize até próximo de zero ppm para se proceder ao início do aquecimento e à aquisição de dados pelo computador (H), isto é, para que se dê o início informático dos dados de saída do sistema de análise do filtro.

Após verificação de que o sistema se encontra devidamente purgado, procede-se ao accionamento do comando [RUN] do sistema electrónico - controlador PID (E) - e inicia-se o programa de aquecimento de acordo com as temperaturas previamente definidas. A zona 1 de aquecimento (B1) inicia o aquecimento de forma gradual, mas com patamares de temperatura constantes por tempo determinado.

O Gráfico 1 representa visualmente o programa de temperaturas utilizado para determinação do conteúdo carbonoso de cada filtro. Visto que o sistema utilizado em laboratório possui especificidades próprias comparando com outros sistemas de análise termo-óptica, e os programas de temperatura utilizados para determinação dos vários elementos carbonosos são relativamente consensuais, no Apêndice II apresenta-se o programa de temperaturas operacional e adaptado aos fornos do sistema DAO com o intuito de atingir as temperaturas e tempos exibidos no Gráfico 1.

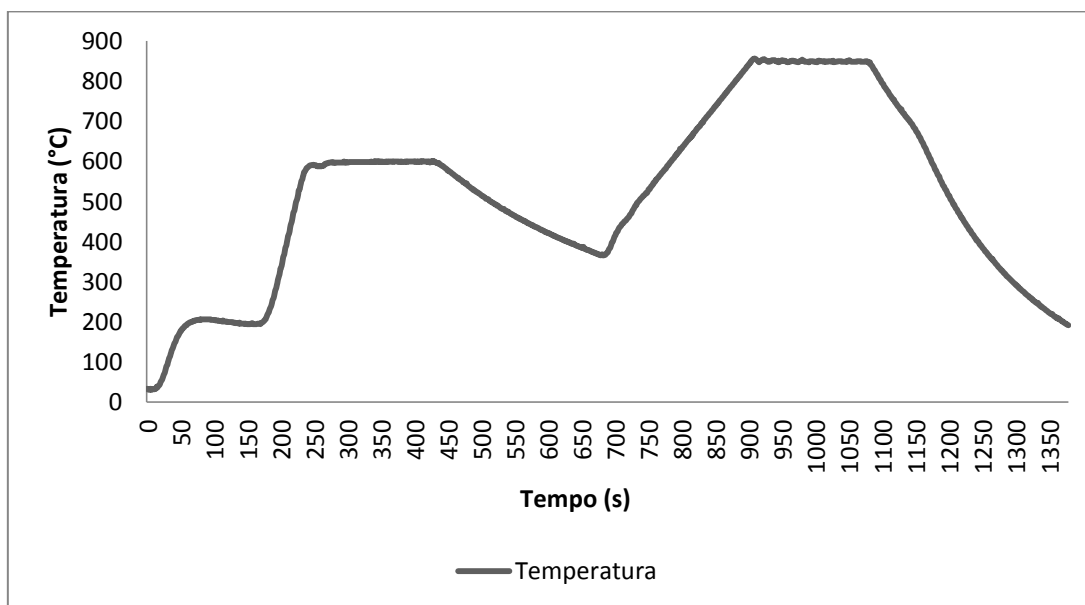


Gráfico 1 - Programa de temperaturas do sistema termo-óptico do DAO

Denotar que a zona 2 de aquecimento (B2) encontra-se ao longo de todo o processo a uma temperatura constante de 650 °C para garantir a total oxidação dos compostos libertados na zona 1 de aquecimento (B1). Esta apresenta no seu interior, e disposta longitudinalmente, uma vareta de quartzo que se encontra preenchida com óxido cúprico [CuO(II)], cuja função é de actuar como catalisador na fase de oxidação dos compostos que sofreram volatilização na primeira fase do ciclo de aquecimento. A componente óptica do sistema é constituída por um *laser* (C) cujo feixe atravessa longitudinalmente o forno de quartzo, atravessando a extremidade mais próxima do mesmo e seguindo colinearmente com o eixo do forno até incidir na amostra. A partir daqui, a vareta de quartzo, colocada no interior da zona 2 de aquecimento B2, conduz a radiação transmitida através da amostra até ao detector (C1)

Para se conseguir manter as elevadas temperaturas nos fornos evitando dissipação de calor pelo tubo de quartzo, utiliza-se lã de rocha a cobrir as resistências das zonas de aquecimento.

Associado ao *laser*, está presente um *chopper* (C2) que permite um feixe não contínuo - luz pulsada - com frequência de pulsação conhecida. Deste modo, o sinal lido no momento de não incidência na amostra - intervalo de pulsação - corresponde a um sinal de fonte interferente sendo passível de filtrar esse valor posteriormente na análise através do amplificador *lock-in* associado ao *chopper*.

O amplificador permite, também, a minimização de outras fontes de interferência, caso do ruído resultante do aquecimento das resistências eléctricas envolventes nas zonas de aquecimento.

Os fluxos de gases e a sua proporção são monitorizados por um medidor de caudal (F) e um rotâmetro (G).

Ao longo de todo o ciclo de análise de um filtro amostrado, os dados do *laser*, do caudal de gases, temperatura e concentração de CO₂ são enviados continuamente para o computador por sinais eléctricos. O programa *LAB VIEW* permite a observação e registo ao segundo dos dados mencionados anteriormente ao longo de um ciclo de análise, representando a Figura 7 o aspecto geral da interface gráfica deste programa.

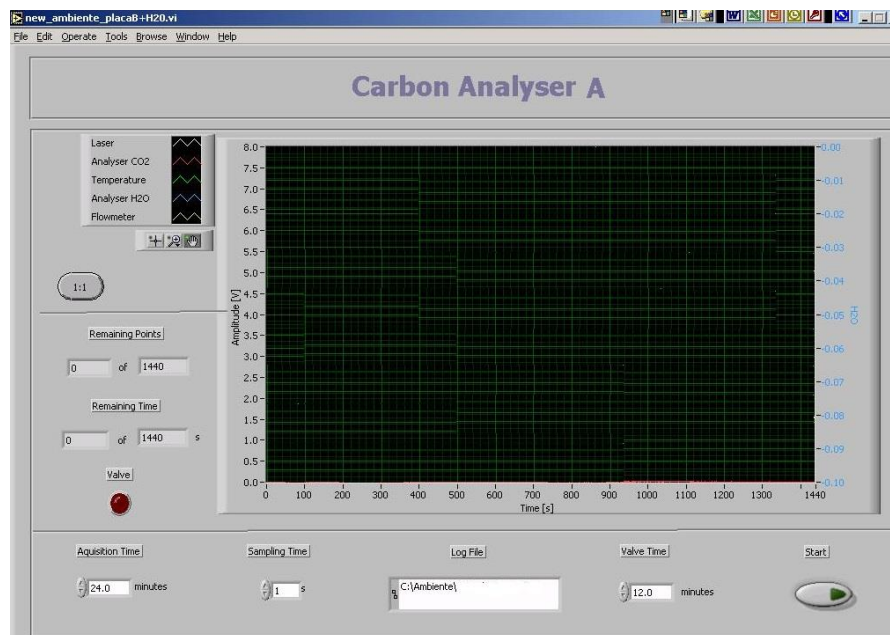


Figura 7 - Interface gráfica do programa LAB VIEW

Cada ciclo de análise, isto é, cada análise completa a um filtro processa-se em duas fases:

- A primeira fase consiste num aumento gradual da temperatura em atmosfera inerte - apenas presença de azoto (N_2) - para libertação de CO de fácil e difícil volatilização. Dado que a atmosfera do sistema encontra-se livre de O_2 , há tendência para a formação de carbono orgânico pirolítico (COP), fenómeno inevitável, por mudança de composição química de CO, a altas temperaturas, para uma estrutura química próxima de CE. Caso a atmosfera do sistema fosse constituída por O_2 puro, o mesmo fenómeno ocorreria, no entanto, com menor expressão. Este fenómeno é possível de quantificar e corrigir pela componente óptica do sistema de análise.
- Tal como a primeira fase, baseia-se numa pirólise, mas desta vez a temperaturas mais elevadas e na presença de oxigénio com o objectivo de oferecer as condições para a libertação de CE. No momento de viragem de fase – abertura da electroválvula para injeção de O_2 (ar K) – a atmosfera do tubo de quartzo passa de inerte para uma mistura de O_2/N_2 , com 4% de O_2 . Desta feita, o CE é oxidado a CO_2 para permitir a sua leitura pelo analisador.

A componente óptica do sistema permitirá minimizar uma incorrecção da leitura de CO e de CE, dado que no momento da volatilização de CO (1ª fase) há também formação de COP. O COP absorve no visível e, ao invés de ser contabilizado como CO, será acrescentado na quantificação real de CE, ou seja, caso a componente óptica estivesse ausente do sistema haveria uma sub-quantificação de CO e uma sobre-quantificação de CE.

Pelo sinal do *laser* é perceptível a diferenciação dos momentos de volatilização de CO e de CE, por monitorização da transmitância do feixe de luz (635 nm) que atravessa os discos amostrados, ao longo de um ciclo de análise.

O Gráfico 2 representa um exemplo do comportamento do laser e a variação da concentração de CO₂ em função do tempo total de um ciclo de análise.

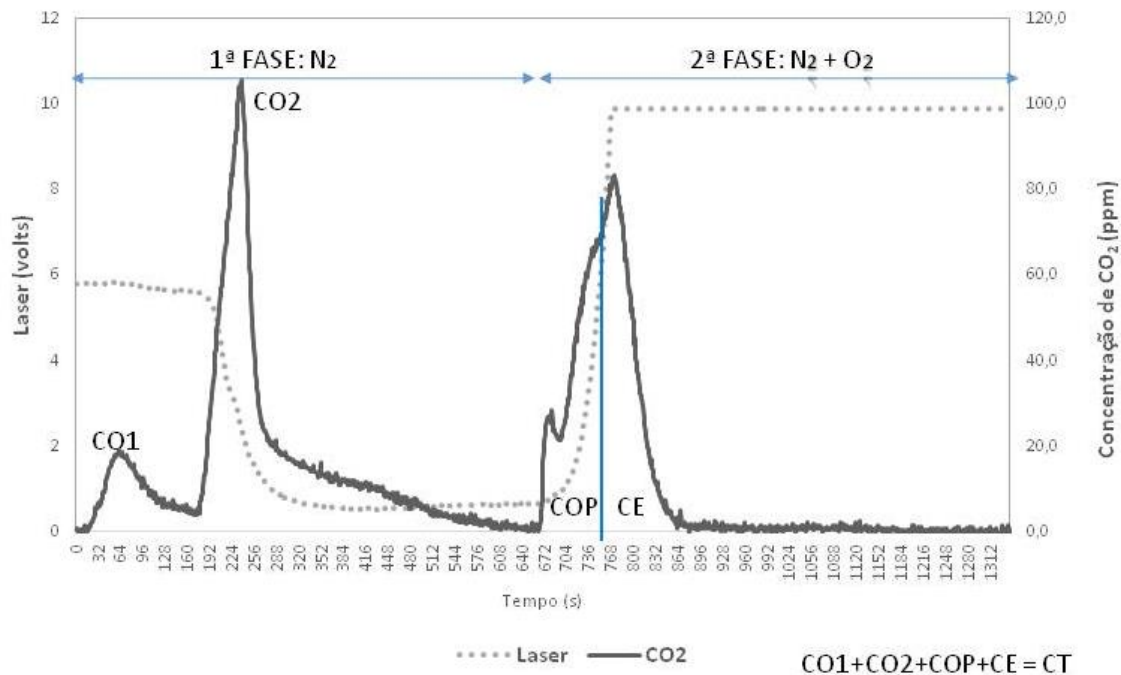


Gráfico 2 - Representação gráfica de um ciclo de análise

Legenda :

CO1 – Carbono orgânico presente num filtro amostrado e libertado por volatilização numa atmosfera apenas com N₂,

CO2 – Carbono orgânico presente num filtro amostrado e volatilizado numa atmosfera apenas com N₂.

COP- Carbono orgânico pirolítico volatilizado numa atmosfera de mistura - N₂ + O₂. Neste momento o sinal do *laser* recupera o valor inicial do ciclo de análise.

CE: Carbono elementar volatilizado numa atmosfera de mistura - N₂ + O₂.

CT: Carbono total libertado por volatilização sob atmosfera mono-elementar (N₂) e de mistura (N₂ + O₂) numa amplitude de temperaturas entre 35 e 850 graus.

Analisando o Gráfico 2, verifica-se o comportamento constante do sinal do *laser* nos instantes iniciais, pelo que, nos instantes seguintes, sofre uma variação acentuada aquando da libertação de CO₂. Na 1ª fase do ciclo, o filtro passa por um período de enegrecimento, correspondendo à carbonização do material presente no mesmo, que se materializa numa diminuição do sinal de reflectância e correspondente ao momento de pirólise.

Após a abertura da electroválvula aos 660 s – momento de passagem da 1ª fase para a 2ª - o sinal do *laser* aumenta até recuperar o valor dos instantes iniciais (neste caso por volta dos 740 s), momento este que permitirá fazer a distinção na quantificação de CO e de CE.

Posteriormente, o filtro passa por uma fase de embranquecimento devido às altas temperaturas impostas na 2ª fase do ciclo, próximas de um processo de calcinação, levando à volatilização de qualquer forma de carbono presente no filtro.

A precisão do *laser* depende da velocidade de aumento do sinal no ponto de distinção entre o CO e o CE.

4.2.2 Calibrações

O analisador de CO_2 é sujeito a calibrações diárias para verificação da linearidade de resposta e da correcta aquisição de dados pelo sistema informático.

A calibração processa-se através da injeção de CO_2 , proveniente de garrafas de gás comprimido com concentração conhecida e certificada no sistema de análise com o registo dos valores lidos pelo analisador de CO_2 em formato digital. As concentrações de CO_2 utilizadas na calibração foram de 45, 81 e 349,4 ppm. A escala de trabalho utilizada em todas as sessões de análise e definida previamente no analisador de CO_2 foi de 5 volts : 500 ppm, isto é, 5 volts corresponderão a uma concentração de 500 ppm. Visto que as concentrações não ultrapassaram o fim de escala (500 ppm) não foi necessária a utilização de garrafas de CO_2 com concentração superior às referidas anteriormente para a calibração.

Para além das leituras efectuadas pelo analisador às garrafas de concentração conhecida aquando da calibração, este realiza a leitura da mistura de gases - N_2 e ar K (ar sintético) – na mesma proporção utilizada nas análises, no início e fim de cada calibração, correspondendo esta mistura ao zero do sistema.

Para cada dia de trabalho, procedeu-se a uma calibração utilizando as três garrafas de CO_2 para a obtenção da recta de calibração principal. No final de cada dia de sessão de análises, é realizada uma verificação com a garrafa de concentração 349,4 ppm, para confirmação da resposta e *drift* do analisador de CO_2 .

Segue-se, a título de exemplo, a Figura 8 que demonstra a resposta do analisador à entrada da mistura de gases N_2 + ar K (considerado como zero) e das diferentes concentrações de CO_2 (Volts) no sistema em função do tempo (segundos).

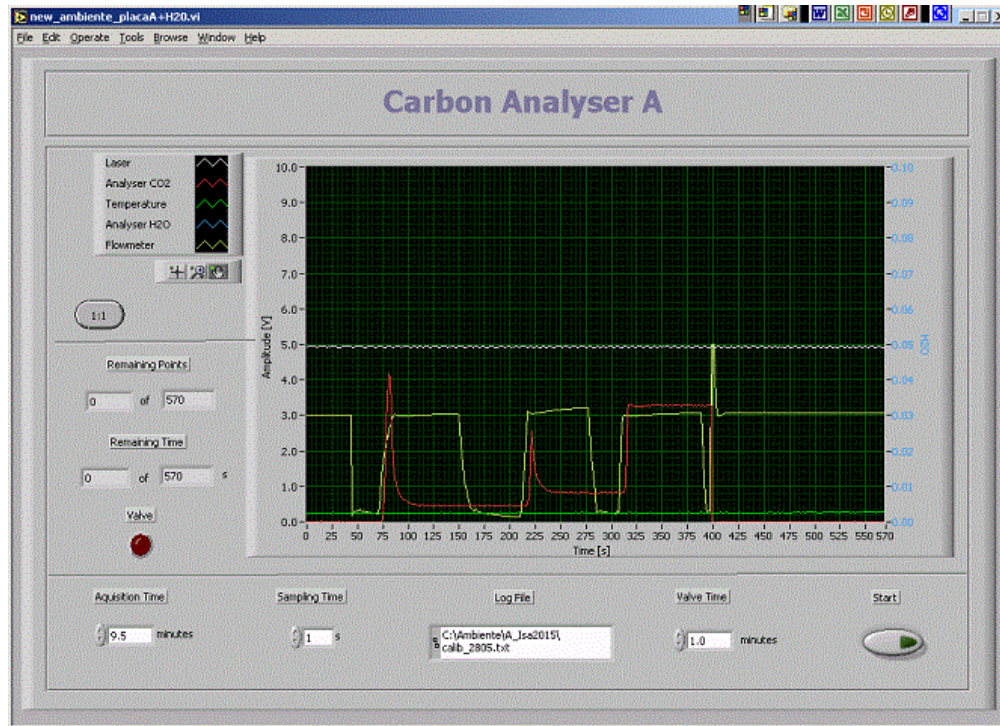


Figura 8 - Representação gráfica de uma calibração inicial

A partir dos dados de saída da calibração cria-se uma tabela de correspondências entre os valores de CO₂ (volts) e cada uma das concentrações de CO₂ (ppm) em causa. Para o cálculo da média de cada concentração de CO₂ conhecida (lido pelo analisador) – 45, 81 e 349,4 ppm - foram considerados 40 valores.

Dado que para a concentração zero ppm o sinal de resposta do analisador não é de zero absoluto - isto justifica-se pela presença de quantidades vestigiais de CO₂ no ar sintético detectáveis pelo analisador - descontou-se este valor nas restantes concentrações lidas pelo mesmo equipamento.

Por fim, traça-se a recta de tendência entre as concentrações de CO₂ lidas pelo analisador e os volts correspondentes para obtenção da equação da recta de calibração principal sob a forma $y=mx+b$, em que y corresponde à concentração de CO₂ e x aos volts do output do analisador.

4.2.3 Calibração do sistema de análise

De modo a verificar se a leitura de CO_2 pelo analisador é próxima da real, efectuou-se a análise de amostras com duas massas conhecidas de carbono, utilizando cinco réplicas para cada massa. As amostras foram preparadas a partir de uma solução-padrão de hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$). Para além da confirmação da conversão total dos compostos volatizados a CO_2 , averigua-se a possível existência de fugas no sistema.

Por se tratar de uma solução, foi necessária uma secagem dos filtros de fibra de quartzo num exsiccador. Todo o restante procedimento experimental e tratamento de dados foram idênticos ao de uma análise normal pelo sistema termo-óptico.

4.2.4 Limites e quantificação do sistema de análise de carbono

O limite inferior de quantificação do CT passará pela detecção de compostos carbonosos, pelo analisador de CO_2 , nos denominados filtros de fibra de quartzo brancos. Para cada residência utilizaram-se três filtros brancos cujo processo de amostragem e análise termo-óptica foi em tudo semelhante aos restantes filtros.

O limite de detecção mínimo representa a sensibilidade do analisador de CO_2 e deve ser sempre inferior ou igual ao limite inferior de quantificação. O limite de detecção é dado pelo ruído do sinal do analisador de CO_2 – 10 vezes o desvio-padrão do ruído – enquanto que o limite de quantificação é definido como três vezes o desvio padrão das medições efectuadas aos filtros brancos.

4.3 Controlo de qualidade dos dados

Ao longo da execução do procedimento experimental do presente estudo, vários factores inerentes, directa ou indirectamente aos métodos, poderão ter influenciado os resultados obtidos.

Para o método gravimétrico os factores estão relacionados com as perdas por volatilização de semi-voláteis de $PM_{2.5}$ entre o tubo de recolha e o filtro e, no próprio filtro, em qualquer parte do processo entre a recolha e as pesagens. Em causa encontram-se, igualmente, possíveis mudanças no peso dos filtros por via de água adsorvida, perdas e/ou ganhos de fibras, variação de caudal de amostragem ou não homogeneidade da distribuição do material particulado no filtro.

Para o método de análise termo-óptico estão identificados factores gerais como perda por semi-volatização, perda ou ganho adicional de CO durante a amostragem e/ou transporte por via de reacções químicas ou adsorção. Outros factores técnicos, como o caudal de gás de arraste, calibração do analisador de CO_2 , nível de resolução do *laser*, podem estar em causa.

Conscientes dos potenciais fontes de erro e de modo a minimizar os seus efeitos, procurou-se seguir a norma europeia referenciada para o método gravimétrico de medição padrão para determinação da fracção mássica de $PM_{2.5}$ de matéria particulada em suspensão – EN 14907:2005 – e o guia para medições de CE e de CO depositados em filtros – *Final Draft Fprcen/TR 16243* – na questão do controlo de qualidade dos dados.

Relativamente ao método gravimétrico, a norma enuncia procedimentos de controlo de qualidade para acondicionamento e manuseamento dos filtros, condições da sala de pesagens, funcionamento adequado dos instrumentos de pesagens e o uso de filtros brancos de campo e de laboratório. Na sua maioria, aqueles procedimentos foram respeitados. Contudo, um dos factores passíveis de ter maior influência nos resultados – a realização das pesagens em condições constantes de humidade e temperatura - não foi totalmente possível de concretizar. No entanto, recorreu-se a um desumificador para assegurar uma humidade relativa inferior a 50% por inexistência de sala com sistema de controlo.

Para um maior controlo das condições ambientais, recorreu-se a um conjunto de filtros brancos, que foi recorrentemente utilizado ao longo de todo o processo de pesagens, sendo usado para correcção da massa dos filtros. O valor usado nesta correcção foi obtido por diferença média entre as massas dos brancos de laboratório nas

duas condições ambientais em que os filtros amostrados foram pesados. Em resultado desta prática não foi necessário recorrer à correcção em 75% dos filtros.

Saliente-se ainda que, para efeito do cálculo da média da massa dos filtros limpos e/ou amostrados, a variação absoluta das 5 medições efectuadas para cada filtro, não diferem em mais de 15 µg entre si, respeitando a norma, tendo sido as pesagens efectuadas com espaçamentos, pelo menos, de 12 horas.

Quanto aos procedimentos a seguir na análise termo-óptica, dado que não existe um material de referência para avaliar o desempenho do método, efectuou-se regularmente um conjunto de calibrações e análises ao desempenho do sistema.

A avaliação da quantificação de CT por parte do sistema foi igualmente avaliada. Procedeu-se à análise de amostras com concentração conhecida de carbono por via da impregnação das amostras com soluções-padrão de hidrogenoftalato de potássio não sendo assinalada diferença significativa entre a quantidade injectada e a analisada.

Primeiramente a cada sessão de análise aos filtros efectuou-se a calibração do analisador de CO₂ para verificação de resposta linear deste e se o desvio entre a concentração de referência e concentração apresentada pelo analisador se encontrava na mesma ordem de erro inerente às garrafas de CO₂ (<2%), verificando-se, ao longo de todo o estudo, estas condições. Ainda antes de cada ciclo de análise, teve-se o cuidado processual de só colocar a amostra de filtro no forno quando este se encontrava a uma temperatura inferior a 45°C, para não dar início à volatilização de CO.

O teste de bolha de sabão foi realizado para calibração do medidor de caudal mássico incorporado no sistema de análise para monitorização do caudal de gás. Efectuaram-se 5 leituras para cada um dos 8 caudais inseridos na gama de trabalho do sistema termo-óptico. Como resultado, obteve-se a recta de calibração que se apresenta no Apêndice III, tendo sido incorporada no algoritmo de cálculo do carbono por integração numérica.

A análise a cada filtro foi repetida duas vezes, pelo que os resultados da quantificação das diferentes formas de carbono resultam da média de 2 réplicas para cada filtro. Em 56 filtros amostrados, 80% destes apresenta um erro relativo inferior a 10% e 50% dos filtros inferior a 5%.

Foram utilizados 12 brancos de campo (número superior ao sugerido pelo relatório técnico), para controlo de possíveis incertezas dos resultados, pelo que o mesmo documento, refere que é da responsabilidade do técnico a dedução ou não da quantidade de CO presente nos filtros brancos na massa obtida de CO nos filtros amostrados, tendo-se optado neste estudo, pela dedução.

O relatório técnico apresenta como valor típico de $4 \mu\text{g.cm}^{-2}$ de filtro de CO presente nos filtros brancos, o que vai ao encontro do obtido neste estudo.

Considerando a variabilidade dos teores de carbono presente nos filtros brancos obteve-se como limite de quantificação de CT (3σ dos brancos) uma de concentração $0,07 \mu\text{g CT.m}^{-3}$ para os volumes de ar amostrados, pelo que todos os filtros analisados por este método encontram-se validados.

4.4 Metodologia de cálculo

4.4.1 Cálculo de concentração de PM_{2.5}

Para determinação das concentrações de PM_{2.5} foi necessário determinar a diferença de massas entre os filtros limpos e os filtros amostrados e dividi-la pelo volume de amostragem de cada filtro. As fórmulas seguintes foram introduzidas num programa de cálculo simples para obtenção do pretendido.

Para um determinado caudal indicado pelo rotâmetro do equipamento amostrador - Q_{ind} - calcula-se o caudal actual nas condições de amostragem – Q_{act} , dado por:

$$Q_{act} = (m_{vol} \times Q_{ind} + b_{vol}) \times \sqrt{\frac{P_{std}}{P_{act}} \times \frac{T_{act}}{T_{std}}} \quad [\text{equação 1}]$$

Onde,

m_{vol} – inclinação da cura de calibração (1,0277)

b_{vol} – valor da ordenada na origem da curva de calibração (0,1137)

P_{std} – Pressão atmosférica *standard* (760 mm Hg)

P_{act} – Pressão atmosférica em condição de amostragem

T_{act} – Temperatura em condição de amostragem

T_{std} – Temperatura *standard* (298 K)

A inclinação e o valor da ordenada na origem da curva de calibração são fornecidos pelo manual do equipamento amostrador de partículas.

A partir do caudal anteriormente obtido, calcula-se o volume de amostragem em condições PTN - V_{std}

$$V_{std} = \frac{V_{act} \times \sqrt{\frac{P_{act}}{P_{std}} \times \frac{T_{std}}{T_{act}}} - b_{vol}}{m_{vol}}, \text{ em que} \quad [\text{equação 2}]$$

$$V_{act} = \frac{Q_{act} \times t \times 60 \text{ min/h}}{1000 \text{ l/m}^3} \quad [\text{equação 3}]$$

Por fim, a concentração de PM_{2.5} é obtida através da equação 4:

$$[PM_{2.5}] = \frac{\text{massa filtro amostrado} - \text{massa filtro limpo}}{V_{std}} \quad [\text{equação 4}]$$

4.4.2 Cálculo da concentração mássica de CO, de CE e CT

Os dados *output* registados pelo sistema de aquisição – compilados num ficheiro de formato .txt - são inseridos num *template* em folha de cálculo *Excel* pré-formatada para a recepção destes dados. O *template* para além de apresentar gráficos entre as diferentes variáveis, calcula as concentrações de CO, de CE e de CT de cada par de círculos analisados pelo termo-óptico, transpondo essa quantidade para a área total de filtro amostrado.

Posto isto, a massa de carbono existente num filtro total amostrado determina-se pela equação 5:

$$m_{i,F} (\mu g) = \frac{m_{i,a} \times A_{a,F}}{n_C \times A_C} \quad [\text{equação 5}]$$

Onde,

$m_{i,F}$ – massa do elemento i no filtro total amostrado (μg), em que $i = \text{CO, CE}$

$m_{i,a}$ – massa de carbono do elemento i analisado (μg)

$A_{a,F}$ – área de filtro amostrado pelo sistema termo-óptico (cm^2)

n_C – número de círculos analisados

A_C – área do círculo analisado (cm^2)

Dado que os filtros de quartzo podem adsorver ao longo do tempo compostos orgânicos a massa de carbono do elemento CO terá de ser corrigida pela subtração da massa de carbono presente nos filtros brancos. Deste modo,

$$m_{i,F}^* (\mu g) = m_{i,F} - \bar{m}_b \quad [\text{equação 6}]$$

onde,

$m_{j,F}^*$ – massa do elemento j corrigida (μg), em que $i = \text{CO}$

\bar{m}_b – média da massa dos filtros brancos em cada residência

Por fim, procedeu-se ao cálculo da concentração dos elementos i nas unidades $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$. Para tal, é necessário o volume de ar filtrado de cada filtro.

$$V_{ar,F} (\text{m}^3) = Q_{ar} \times t \quad [\text{equação 7}]$$

Onde,

$V_{ar,F}$ – volume de ar amostrado em cada filtro

Q_{ar} – caudal de ar filtrado ($\text{m}^3.\text{min}^{-1}$)

t – tempo de amostragem (min)

Após o cálculo anterior reúnem-se as condições para a determinação da concentração dos elementos i , tal como mostra a equação 8. Para o elemento $i = \text{CO}$ a massa a ser utilizada em numerador será a massa corrigida ($m^*_{i,F}$).

$$C_i (\mu\text{g}.\text{m}^{-3}) = \frac{m_{i,F}}{V_{ar,F}} \quad [\text{equação 8}]$$

A concentração mássica total de material carbono - C_{CT} – procede-se com a soma de C_{CO} e C_{CE} .

5 Resultados

A Tabela 10 reúne os resultados obtidos pelo método gravimétrico e pela análise termo-óptica realizada aos filtros. São exibidos os resultados para os parâmetros $PM_{2.5}$, CO, CE, CO/CE e CT/ $PM_{2.5}$ das 4 habitações sujeitas a amostragem.

As concentrações de $PM_{2.5}$, de CO e de CE e a relação CO/CE apresentadas referem-se à média aritmética dos resultados dos 7 filtros amostrados para cada tipo de ambiente com o respectivo desvio-padrão, valor mínimo e valor máximo. Os rácios para ambiente interior e exterior (I/E) para $PM_{2.5}$, o CO e o CE resultam da média aritmética dos 7 pares de filtros, acompanhados do respectivo desvio-padrão. O parâmetro CT/ $PM_{2.5}$ corresponde à percentagem de CT na concentração média total de $PM_{2.5}$, em que CT foi estimado com base na soma das concentrações médias de CO e de CE. Todas as concentrações são apresentadas em $\mu g.m^{-3}$.

Tabela 10 - Compilação dos resultados para cada residência.

			RESIDÊNCIA A		RESIDÊNCIA B		RESIDÊNCIA C		RESIDÊNCIA D		
			INT	EXT	INT	EXT	INT	EXT	INT	EXT	
PM _{2,5} (µg.m ⁻³)	Média		48,2	40,2	28,9	30,1	28,9	24,6	20,7	20,5	
	D.P		19,0	23,1	8,7	13,6	7,7	9,7	3,2	5,2	
	MÍN		25,0	19,3	19,0	16,3	19,7	14,9	15,1	13,4	
	MÁX		86,7	87,6	40,8	51,4	44,1	43,6	25,7	27,5	
	Rácio		1,3±0,4		1,0±0,2		1,2±0,2		1,0±0,2		
CARBONO (µg.m ⁻³)	CO	Média	19,8	15,7	8,7	8,8	7,5	5,4	6,1	4,4	
		D.P	7,6	9,9	3,6	6,3	1,7	1,8	1,1	1,5	
		MÍN	9,0	7,5	4,7	3,0	4,0	3,0	4,5	2,9	
		MÁX	33,7	33,2	14,6	18,2	9,4	8,1	7,5	7,1	
		Rácio	1,5±0,8		1,3±0,6		1,5±0,5		1,5±0,6		
	CE	Média	5,7	6,2	3,3	4,0	6,3	6,1	2,0	2,6	
		D.P	1,7	2,9	1,5	2,7	1,5	1,6	0,5	0,5	
		MÍN	3,7	3,8	1,6	1,9	4,7	3,8	1,2	1,9	
		MÁX	9,3	12,6	6,2	9,2	9,5	8,8	2,5	3,4	
		Rácio	1,0±0,2		0,9±0,3		1,1±0,1		0,8±0,2		
	CO/CE	Média	3,5	2,4	2,7	2,1	1,2	0,9	3,3	1,7	
		D.P	0,9	0,7	0,6	0,6	0,3	0,1	1,4	0,3	
		MÍN	2,1	1,7	1,9	1,5	0,7	0,7	2,2	1,5	
		MÁX	5,2	3,6	3,7	3,0	1,6	1,1	6,0	2,1	
	CT/ PM _{2,5} (%)			52,9	54,5	41,5	42,5	47,8	46,6	39,1	34,3

Parte da informação retratada na Tabela 10 é apresentada sob forma gráfica. O Gráfico 3 estabelece a relação entre a concentração média de $PM_{2.5}$ e a sua composição média em material carbonoso para os ambientes interior e exterior de cada residência, assim como o rácio I/E de $PM_{2.5}$.

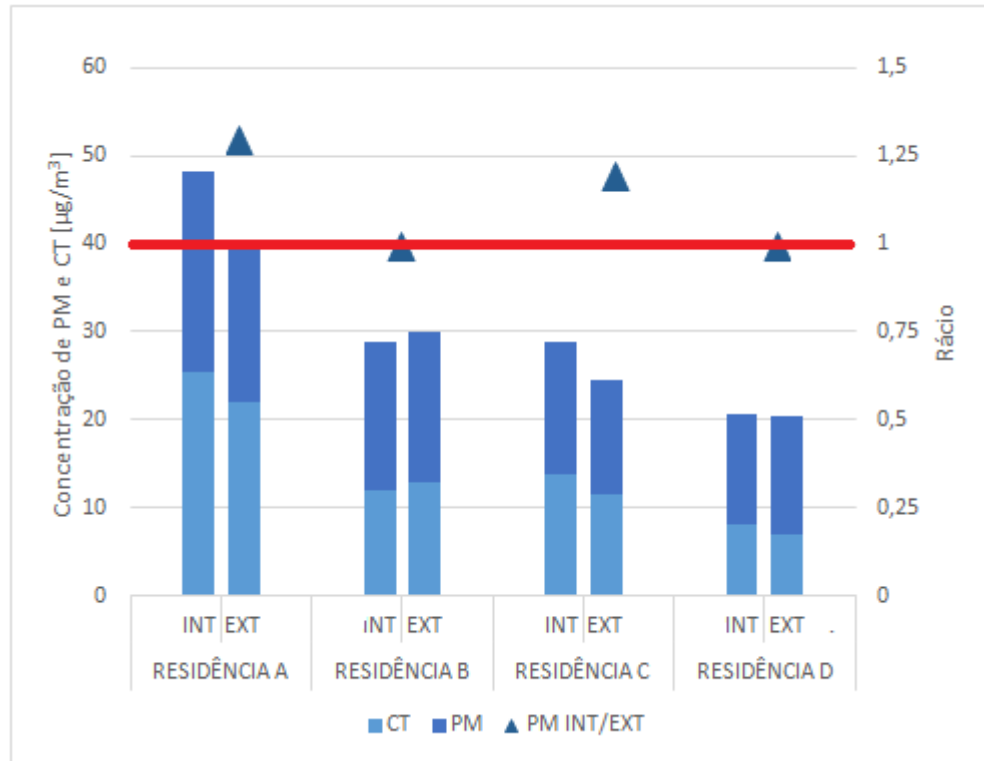


Gráfico 3 - Concentração de $PM_{2.5}$ com a respectiva concentração de CT e o rácio I/E para $PM_{2.5}$.

O Gráfico 4 representa a concentração média de carbono total presente no aerossol interior e exterior e a respectiva composição química média de CO e de CE. Os rácios I/E das concentrações de CO e de CE presentes em $PM_{2.5}$ nos dois tipos de ambiente são igualmente apresentados.

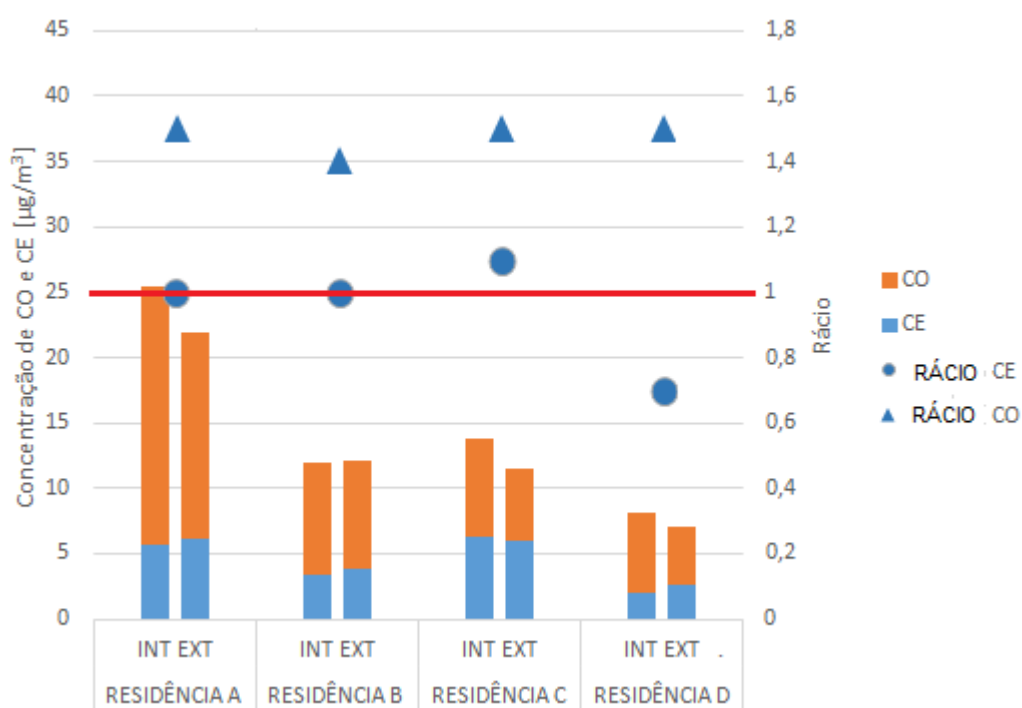


Gráfico 4 - Concentração de CO e de CE para os dois tipos de ambiente em cada residência, com respectivos rácios.

5.1 Análise dos resultados

Na literatura científica são vários os estudos que evidenciam concentrações médias de $PM_{2.5}$ interiores com valores de magnitude superior face às respectivas concentrações exteriores, quando fontes interiores estão presentes (Ruiz *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Escobedo *et al.*, 2014).

Do conjunto de resultados apresentado neste estudo e com fácil percepção através do Gráfico 3, observa-se que apesar de haver fontes interiores de partículas e actividade humana com possíveis repercussões directas no nível de partículas, nem sempre se verificaram concentrações interiores acima das respectivas exteriores.

Sabendo que o nível de partículas está directamente relacionado com a taxa de emissão de partículas interiores, concentração observada no exterior, taxa de ar trocado, eficiência de penetração e/ou infiltração, taxa de deposição em superfícies interiores (Strommen *et al.*, 1991; Thatchen & Layton, 1995) e que, por outro lado, o período de amostragem seguido neste estudo foi de 72 horas, torna-se uma tarefa difícil encontrar a justificação mais plausível para as variações de concentrações.

Porém, quando uma tendência for verificada numa residência, proceder-se-á a uma análise mais aprofundada dos processos que a poderão explicar.

A análise ao rácio I/E merece de igual forma algum cuidado, dado que os resultados para este parâmetro estão directamente relacionados com a formação/emissão de partículas no interior e a taxa de ar trocado com o exterior, dados não avaliados neste estudo. O rácio entre $PM_{2.5}$ interior e exterior não pretende, portanto, ser um parâmetro que permita chegar a conclusões definitivas, mas um indicador relativo da existência de fontes internas à residência que possam contribuir para a concentração de partículas para o mesmo ambiente. Caso este seja maior que um, pode-se estar na presença de fontes interiores e estas serem decisivas para a magnitude das concentrações obtidas no mesmo tipo de ambiente. Em suma, este parâmetro traduzir-se-á também na capacidade de infiltração de partículas formadas no exterior no micro-ambiente residencial.

5.1.1 Residência A

Numa análise global, a habitação A exhibe-se como o local com as concentrações de $PM_{2.5}$ mais elevadas de todo o estudo, ultrapassando várias vezes as restantes habitações.

Atendendo à localização da residência A, não surpreende que tenha apresentado as concentrações exteriores mais elevadas da série de amostragens, dado que esta se situa face a uma estrada nacional de tráfego intenso e a época de amostragens ter sido realizada em pleno Inverno - época em que as concentrações de partículas são tipicamente maiores do que em outras estações do ano.

Todavia, as concentrações médias de $PM_{2.5}$ observadas em ambiente interior conseguiram atingir níveis superiores comparativamente às observadas no ambiente exterior em cerca de $8 \mu g.m^{-3}$. O rácio I/E para $PM_{2.5}$ de valor superior à unidade - 1,3 - reforça este facto, evidenciando a presença de fontes interiores que possivelmente são decisivas para a magnitude das concentrações interiores observadas.

Sabendo que as concentrações de PM_{2.5} observadas em ambientes interiores são principalmente influenciadas pelo exterior (Barraza *et al.*, 2014; Olson *et al.*, 2007), o rácio médio máximo registado neste estudo não foi atenuado pelo facto de a porta da cozinha se encontrar aberta a maior parte do dia. Desta forma, parece evidente a presença de fontes interiores significativas, dado que existe uma área considerável de interface directa entre a divisão onde o equipamento interior foi instalado e o exterior, o que contribui para a diluição dos poluentes formados no interior.

Atendendo às características da residência A apresentadas no Apêndice I, o maior número de ocupantes e a movimentação associada aos mesmos na divisão de instalação do equipamento, assim como a presença de fumadores e de animais, podem ter contribuído para o diferencial apresentado.

A presença de fumadores é um factor já aceite pela comunidade científica como um dos principais responsáveis pelo aumento de concentrações de PM_{2.5} (He *et al.*, 2004; Chen & Zhao, 2010; Nasir & Colbeck, 2013), fundamentando a importância da presença destes para o diferencial observado.

A residência A também se afigura como a habitação onde se obteve a maior variação de concentrações de PM_{2.5}, em ambos os ambientes, possivelmente pelas variações de hábitos dos habitantes a que esteve sujeita durante os períodos de amostragem. Neste contexto, as amostragens decorreram em períodos de épocas festivas com actividade máxima por partes dos habitantes, períodos de ausência total de habitantes, fins-de-semana e semanas de actividade rotineira.

As concentrações máximas de PM_{2.5} no exterior para a residência A foram registadas em dias correspondentes a épocas festivas, em que a queima doméstica de biomassa para aquecimento é largamente praticado – Natal e Ano Novo. Por outro lado, a estação do ano - Inverno – também terá contribuído para as elevadas concentrações, face a outras estações do ano principalmente pela ocorrência de condições de maior estabilidade atmosférica. Estes dados são sustentados pelas conclusões da CCDRN (2008) que apontam a queima de biomassa doméstica como a maior fonte de PM_{2.5} em ambiente exterior.

No período de amostragem correspondente ao Natal, cujas concentrações de PM_{2.5} no exterior atingiram os 60 µg.m⁻³ e em que houve ausência total dos habitantes durante as 72 horas de amostragem, as concentrações de PM_{2.5} em ambiente interior mostraram-se inferiores em cerca de 10 µg.m⁻³, traduzindo-se num dos maiores diferenciais entre os dois tipos de ambiente verificado para esta habitação.

Neste período, fica a ideia de que a actividade humana e os seus hábitos, possivelmente, são uma forte componente para a existência de fontes interiores.

Porém, o maior diferencial de concentrações de $PM_{2.5}$ entre os dois tipos de ambiente correspondeu ao período de 3 dias com precipitação elevada (média de 26 mm/dia), que levou as concentrações interiores a atingirem os $60 \mu g.m^{-3}$ e a apresentarem uma magnitude em cerca de $30 \mu g.m^{-3}$ superior ao respectivo ambiente exterior. A menor taxa de ar trocado com o exterior, devido à menor abertura de janelas e/ou portas em consequência das condições atmosféricas, terá possivelmente contribuído para os resultados obtidos.

No entanto, o elevado diferencial pode não ser totalmente explicado pelo referido anteriormente, havendo outras contribuições não identificadas para o sucedido.

A fracção total de material carbonoso presente em $PM_{2.5}$ na residência A foi da ordem dos 50% para os dois ambientes, com ligeira superioridade para o ambiente exterior.

Decompondo a composição de CT nos elementos avaliados - CO e CE – o CO apresentou concentrações absolutas superiores em relação a CE para os dois tipos de ambiente, correspondendo o CO a 78% de CT e o restante pertencente a CE.

Relativamente à fracção CO, a sua concentração média atingiu os $20 \mu g.m^{-3}$ em ambiente interior, cerca de $4 \mu g.m^{-3}$ superior ao determinado para o ambiente exterior. O rácio I/E para esta fracção, sendo superior à unidade, reforça a evidência de que fontes importantes estão presentes no interior desta residência.

Na residência A, a actividade diária por parte dos habitantes e as suas acções parecem ser fundamentais para as concentrações de CO interiores, visto que, o único período em que as concentrações de CO foram de magnitude inferior ao respectivo exterior - 23-26 Dezembro - coincidiu com a ausência total dos habitantes na residência – deposição de partículas revelou-se superior à ressuspensão e emissão interna.

O CE mostrou-se, ao longo de todo o período de amostragem, bastante semelhante entre ambiente interior e ambiente exterior, com maior tendência para as concentrações interiores serem ligeiramente superiores às observadas no exterior. A média dos rácios I/E mostrou-se igual à unidade, pelo que as fontes interiores parecem não ter expressão significativa nas concentrações observadas.

As concentrações de CE no exterior registaram os seus máximos em períodos de época festiva – Natal e Ano Novo – observando-se concentrações na ordem dos $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $13 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. Este facto é também identificado num estudo realizado por LaRosa *et al.* (2002) onde se observou que as concentrações máximas de carbono negro (equiparado a CE) para o mês de Dezembro de 1999 ocorreram em dias festivos, com a particularidade da maior concentração observada corresponder ao Ano Novo. Concluiu-se que a queima de biomassa doméstica, nestes dias, seja efectuada de forma mais intensiva e, como tal, esteja na origem das concentrações medidas.

Contudo, o rácio I/E para o CE nos períodos acima especificados, mostrou comportamento diferente. No período de ausência total de habitantes, o rácio foi inferior a 1 – 0,78 – pelo que a infiltração deste no interior da residência tornou-se dificultada pelo fecho das portas e janelas da cozinha.

Infere-se desta forma, que o elemento CE presente na atmosfera interior possui na sua maioria origem no exterior, visto que, nos restantes dias com presença de habitantes, o CE apresentava rácio de 1.

5.1.2 Residência B

A residência B apresenta concentrações de $PM_{2.5}$ bastante semelhantes nos dois tipos de ambiente, cuja magnitude dos valores é de cerca de $30 \mu\text{g.m}^{-3}$. O rácio médio I/E dos 7 períodos de amostragem para $PM_{2.5}$ mostrou-se igual à unidade, conferindo às partículas exteriores a causa dominante para as concentrações observadas no interior.

Esta residência apresenta a rotina mais constante por parte dos habitantes, pelo que, se torna comprometedor criar uma relação entre a actividade humana e as concentrações observadas para os vários parâmetros.

No entanto, por outro ponto de vista, revela resultados interessantes em relação ao diferencial entre concentrações em ambiente interior e exterior, dado que, apesar de haver uma grande utilização do espaço por parte dos habitantes - usufruto constante quer para confecção, quer para lazer - as concentrações interiores assemelham-se às obtidas para o exterior. Salienta-se que, apesar de haver uma porta de acesso directo ao exterior, esta abria-se por períodos curtos do dia, dificultando a ventilação.

Apesar de haver uma forte rotina nesta habitação, as concentrações de $PM_{2.5}$ para o ambiente interior apresentam uma grande variabilidade entre os vários períodos de amostragem. A variabilidade de $PM_{2.5}$ em ambiente exterior, tal como nas outras residências, é sempre de ordem superior face ao ambiente interior.

Saliente-se o facto de, nos dias em que a temperatura exterior mínima foi de $1^{\circ}C$, a concentração de partículas no interior foi superior em cerca de $11 \mu g.m^{-3}$. O uso de termo-ventilador nestes dias (com localização perto do equipamento de recolha de partículas) pode ter contribuído para uma maior resuspensão de partículas.

Aliado a este facto, os hábitos de ventilação (ou ausência desta) podem também ter contribuído para o nível de partículas observadas, dado que, a janela e a porta da cozinha se mantiveram fechadas em grande parte do tempo, confinando a circulação de ar com o exterior e com o resto da casa.

Quanto à componente carbonosa do aerossol, a residência B apresenta uma fracção total de cerca de 40% de $PM_{2.5}$, com uma percentagem ligeiramente maior para o ambiente exterior.

O CO mostrou-se idêntico nos dois ambientes quanto às concentrações absolutas, no entanto o rácio I/E para o CO apresenta-se, em média, superior à unidade, evidenciando a importância de fontes interiores para este elemento no interior da residência. Porém, analisando em detalhe esta situação, verifica-se que o rácio I/E para o CO é superior à unidade em dias de precipitação. Sabendo que o rácio I/E é bastante influenciado pela ventilação presente no espaço em análise, fica a hipótese em aberto de que esta característica é crucial para as concentrações de CO observadas nesta habitação.

As concentrações absolutas de CE observadas no interior não aparentam ter origem no interior dado que apresenta um rácio igual a 1. O facto do apartamento B corresponder a um 2º andar de um prédio e o equipamento exterior encontrar-se na divisão oposta à estrada nacional, possivelmente justifica o distanciamento a fontes exteriores directas de CE e, consequentemente, uma menor infiltração deste nas habitações. Tendo em consideração este facto não se pode descartar a contribuição real de CE por fontes interiores.

Examinando as contribuições médias relativas de CO e de CE para a fracção carbonosa, o CO mostrou-se maioritário, face a CE, em ambiente interior e exterior com 73% e 69%, respectivamente.

5.1.3 Residência C

A residência C, para $PM_{2.5}$, apresenta concentrações de partículas em ambiente interior superior ao respectivo ambiente exterior. O rácio I/E para o parâmetro em causa permite inferir a presença de fontes interiores na cozinha, dado que apresenta um valor sistemático superior a 1, tratando-se do segundo caso em todo o estudo em que se verifica esta situação para $PM_{2.5}$.

Sendo a cozinha a entrada principal da habitação, a movimentação por parte dos habitantes e de frequentadores da residência, torna-se presumivelmente um dos principais factores para a resuspensão e formação das partículas.

Nesta residência, os dois habitantes usaram várias vezes o grelhador como método de confecção alimentar, em que ocorre normalmente formação substancial de fumo, característica diferenciadora de outras residências.

Abudllahi *et al.* (2013) concluíram que o acto de grelhar levou a um aumento substancial de partículas finas na atmosfera interior face ao ambiente de fundo, o que porventura poderá ser um dos factores para o diferencial observado nesta habitação.

As concentrações de CO para esta residência resultaram no segundo maior diferencial de todo o estudo entre os dois tipos de ambiente. Possivelmente, para além da actividade de confecção, a menor ventilação natural pode estar em causa.

A cozinha, comparativamente às outras divisões, é superior em área, visto que não há divisória entre a cozinha e a sala, no entanto, estas divisões não têm acesso directo para o exterior, o que, pode eventualmente dificultar a renovação de ar, resultando numa ventilação apenas realizada por infiltração através de fissuras e/ou por troca com outras divisões da casa.

Para esta residência, a fracção carbonosa em $PM_{2.5}$ foi também semelhante nos dois tipos de ambiente, como se verificou de igual forma nas outras residências, equivalendo a quase 50% do total da massa de partículas.

A habitação C é do mesmo modo o caso com resultados mais interessantes no que respeita à composição de CT, dado que contraria a tendência para o CE ser o componente minoritário do material carbonoso presente nas partículas, tratando-se no único caso, em todo o presente estudo, em que ocorreu uma superioridade de CE face a CO. Neste caso, CE corresponde a praticamente metade de CT - 46% - para ambiente interior e supera a metade de CT - 53% - em ambiente exterior.

As fontes interiores de CO parecem estar presentes no interior da residência e manifestam expressão nas respectivas concentrações, visto que o rácio I/E apresenta um valor de 1,5. O mesmo se replica para o elemento CE, que apresenta um rácio superior à

unidade, caso excepcional para este facto em todo este estudo. A possível explicação para este último facto parece residir no posicionamento dos equipamentos de amostragem de partículas e/ou na configuração da residência e da sua proximidade a fontes primárias de CE. Esta residência possui a cozinha - divisão de instalação do equipamento interior - a poucos metros de uma estrada nacional de tráfego intenso. O equipamento exterior ficou localizado na varanda com face para a estrada nacional, no 1ª andar da moradia. Aliado a estes dois factos, o equipamento interior situa-se a poucos metros da garagem da residência, que possui uma utilização regular, para o albergue de 3 carros a gasóleo.

Estudos realizados anteriormente comprovam que a fracção de CE é maior em material particulado com origem em automóveis movidos a gasóleo (50-70%) comparativamente a automóveis movidos a gasolina (30-40%) (Matti Maricq 2007).

Relacionado com este aspecto, a residência C localiza-se num local de entrada e saída de automóveis com frequência, visto que é rodeada por duas oficinas de automóveis, facto que, associado ao tráfego intenso a que está sujeita, pode justificar as elevadas concentrações de CE para os dois ambientes.

As residências A e C são moradias localizadas ao mesmo nível de estradas nacionais de tráfego intenso e caracterizam-se pelas elevadas concentrações de CE comparativamente às outras residências que se localizam em andares superiores de prédios face à estrada nacional, mas na face oposta desta. Esta distância, quer horizontal quer vertical às fontes de CE – tráfego automóvel – pode induzir à observação de concentrações absolutas de CE de magnitude inferior face às residências localizadas ao mesmo nível que as vias de tráfego.

5.1.4 Residência D

A residência D evidencia concentrações bastante semelhantes de $PM_{2.5}$ entre o ar interior e o exterior, bem como as menores concentrações obtidas para este parâmetro, situando-se os valores para os dois tipos de ambiente na ordem dos $21 \mu g.m^{-3}$.

A residência D, também um caso interessante de estudo, por haver registo de dias de amostragem consecutivos com ausência total dos habitantes, mostrou-se, como esperado, a habitação com menor diferencial entre ambientes para o material particulado. Os dois habitantes, não-fumadores, presentes apenas durante o período nocturno e pouco frequentadores da cozinha para a confecção de alimentos, ou para outras tarefas diversas, possivelmente estão na base da explicação para o diferencial mínimo.

O rácio I/E médio para o material particulado mostrou-se, neste caso, igual à unidade, sugerindo que na cozinha deste apartamento as partículas presentes possuem origem no exterior.

Analisando particularmente os vários períodos de amostragem desta residência, nos dois períodos de ausência total de habitantes não se consegue extrair relações entre estes e o nível de partículas observado pois os resultados são contraditórios - observa-se um rácio superior à unidade para um período e um rácio inferior à unidade para o outro.

Porém, o período amostral de 3 dias com registo de maior precipitação acumulada, coincide com o período cujo diferencial de partículas é maior, com superioridade para o ambiente interior. A cozinha possui duas portas de entrada constantemente abertas, uma para o interior da casa e outra para a varanda transformada em *marquise*. Nos períodos de chuva é frequente as janelas da varanda encontrarem-se fechadas, no que possivelmente influenciou as concentrações interiores de partículas.

A residência D representa a habitação com menores concentrações de CT, alcançando o patamar de $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente interior e de $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente exterior. A fracção de CT em $PM_{2.5}$ obtida é a menor em todo o estudo e apresenta uma desigualdade de 5% para a superioridade em ambiente interior.

Decompondo a fracção carbonosa nos seus componentes químicos CO e CE, o primeiro exhibe um rácio I/E superior à unidade e igual ao verificado nas outras residências, pelo que, em média, este componente mantém um comportamento constante nas várias casas estudadas, apesar dos múltiplos factores em causa que influenciam a presença deste.

Em períodos de ausência, este rácio também se manteve superior a um, o que indicia dois factos: fonte interior constante e/ou ventilação deficitária com o ar exterior.

O CE apresenta um rácio I/E inferior à unidade pelo que, neste caso, evidencia-se uma forte presença de partículas no interior com origem exterior.

Apesar de se localizar num prédio com face a uma das estradas mais movimentadas do norte do País, conforme enuncia o “Inventário das Emissões de Poluentes Atmosféricos da Região Norte” (CCDRN, 2008), as concentrações de $PM_{2.5}$, de CO e de CE apresentam os valores médios mínimos de todo o conjunto de resultados obtidos neste estudo. A habitação situa-se na face do prédio oposta à estrada nacional, pelo que existe a possibilidade de esta funcionar como uma barreira física ao transporte de poluentes.

Esta situação pode ser comparável à residência B – também apartamento em andar superior ao nível da estrada - cujas concentrações médias de CE – elemento traçador de combustível a gasóleo - são pouco superiores comparativamente às apresentadas pela residência D.

5.1.5 Correlações

As correlações apresentadas na Tabela 11 foram obtidas a partir da regressão linear entre as concentrações de todo o período amostral para cada residência, destacando-se a negrito os valores com significância estatística ($p < 0,05$). Para os parâmetros $PM_{2.5}$, CO e CE as correlações são entre os dois tipos de ambiente, ao passo que, a correlação entre o rácio CO/CE efectua-se para o mesmo tipo de ambiente.

Tabela 11 - Correlações para os parâmetros avaliados em cada residência

RESIDÊNCIA	$PM_{2.5}$	CO	CE	CO/CE	CO/CE
	INT/EXT	INT/EXT	INT/EXT	INTERIOR	EXTERIOR
A	0,75	0,50	0,89	0,63	0,86
B	0,75	0,95	0,75	0,78	0,92
C	0,94	0,46	0,80	0,28	0,87
D	0,34	0,66	0,09	0,00	0,96

A maior correlação para a residência A é observada para o componente minoritário de $PM_{2.5}$ - o CE- o que evidencia que as elevadas concentrações interiores possuem quase exclusivamente origem no exterior. Como referido anteriormente, o CE é considerado um traçador de exaustão de automóveis a gasóleo, e, visto que o tanto o amostrador exterior, bem como o interior, localizaram-se próximos de uma estrada de tráfego intenso adjacente a esta habitação, pode justificar este facto. O CO apresenta a menor correlação, o que corrobora as elevadas concentrações observadas no interior desta residência que se dever-se-ão sobretudo a fontes interiores presentes nesta.

Para a residência B observa-se uma maior correlação para o parâmetro CO, cimentando o facto de haver uma relação estreita entre fontes exteriores de CO com fontes interiores do mesmo elemento, para a habitação em causa. A correlação para o CE é inferior a CO, uma vez que apresenta o valor de 0,75, no entanto, as fontes exteriores continuam a ser o factor principal para o nível de partículas no interior.

A mesma situação e justificação para o CE exposta para a habitação A, averigua-se e aplica-se na residência C, que apresenta uma correlação elevada para este elemento, em ambos os casos. Ainda na residência C a maior correlação observada, corresponde ao parâmetro PM_{2.5}. O valor de 0,94 expressa uma forte relação entre as fontes em ambiente interior e ambiente exterior, apesar da cozinha não possuir acesso directo ao exterior. O parâmetro CO apresenta uma correlação fraca para esta habitação, sugerindo que as fontes interiores de CO diferem das exteriores.

Quanto à residência D, a correlação das concentrações interiores/exteriores para o CE exhibe independência entre si, isto é, as fontes de CE entre o ar interior e exterior diferem entre si. Este facto sugere a possibilidade de as fontes interiores de CE em ambiente residencial serem pouco significativas para as concentrações observadas e que o CE com origem externa a este ambiente não se infiltrou com facilidade.

No geral, as correlações obtidas entre concentrações de CO e de CE para ambiente exterior mostraram-se elevadas para todas as residências (>0,86), pelo que se pode admitir que as fontes de emissão de CO e de CE serão comuns - muito provavelmente a queima de combustíveis fósseis. Para o ambiente interior, a média foi bastante inferior, mas devido ao valor exibido pelas residências C e D. Portanto, nestas últimas residências estão em causa fontes não comuns entre o CO e o CE neste tipo de ambiente.

De uma forma global as partículas também apresentaram boas relações entre tipos de ambientes, excepto para a residência D, que exhibe variações independentes entre o ambiente interior e exterior.

5.2 Comparação dos resultados com os obtidos noutros estudos

A variedade de micro-ambientes, de tamanho de partículas, de condições ambientais e diferentes especificidades das atmosferas interiores e exteriores, criam um especial cuidado aquando das comparações directas entre estudos já efectuados.

No entanto, o maior objectivo destas comparações passa pelo fornecimento da magnitude das concentrações e de um suporte para a interpretação dos resultados, nomeadamente sobre a influência dos possíveis factores que contribuem para as concentrações de partículas observadas e correspondente composição química.

À excepção da residência A, verifica-se que o CT é enriquecido em ambiente interior, face ao exterior, realçando a importância das fontes, características físicas e ambientais interiores para este facto. Outro dado retirado deste estudo prende-se com o facto de CT não apresentar uma relação de linearidade com $PM_{2.5}$, isto é, o aumento de CT não corresponde a um aumento de $PM_{2.5}$, tendo-se obtido para o ambiente interior uma variação entre cerca de 38% e 53% de CT presente em $PM_{2.5}$, enquanto que para o ambiente exterior essa proporção variou entre 33% e 55%.

Todavia, o parâmetro CO revela em média, do mesmo modo que CT, um enriquecimento em ambiente interior. Visto que, neste estudo, a composição do aerossol carbonoso é avaliada apenas em CO e em CE, o raciocínio anterior processa-se de forma inversa para este último elemento, portanto, o CE em função de CT possui maior presença na atmosfera exterior.

O cálculo do rácio CO/CE tem sido usado por vários autores para estimar o conteúdo em carbono secundário no ambiente exterior. Trata-se de um método simples de percepção e de baixo custo, cujo princípio se baseia na associação entre valores mínimos de CO/CE do aerossol carbonoso primário com origem na combustão de combustíveis fósseis (Castro *et al.*, 1999). Neste campo, Pio *et al.* (2011) afirmaram que rácios de CO/CE inferiores a 1 estão relacionados com emissões primárias de veículos automóveis, e que em estudos realizados em túneis, onde é maior a proximidade às fontes de tráfego automóvel, este rácio tenderia também para ser inferior a 1.

O rácio apresentado para o ambiente exterior (0,9) e interior (1,2) da residência C assemelha-se ao encontrado por Pio *et al.* (2011) junto de vias de tráfego intenso nas cidades de Madrid (1,0) e Lisboa (0,73), sugerindo que esta residência é particularmente afectada por emissões próximas de tráfego automóvel.

Para as residências, A e B e D os valores apresentados assemelham-se aos valores típicos obtidos anteriormente em atmosferas urbanas de fundo nas cidades de Porto e Lisboa, cujos rácios são superiores à unidade.

O aerossol recolhido nestas residências mostra-se, portanto, um aerossol não fresco, com algum tempo de residência na atmosfera e com possibilidade de ter sofrido transformações, resultando em aerossol secundário.

Devido ao facto de o CO sofrer um enriquecimento do exterior para o interior dada a presença de fontes interiores para os compostos orgânicos, determina e justifica os rácios de CO/CE exibirem maior magnitude no interior face ao exterior em todo o presente estudo.

Analizando a questão do nível de $PM_{2.5}$ entre apartamentos e moradias, não fica evidenciado que as maiores concentrações se observam em residências localizadas ao mesmo nível que as vias de tráfego automóvel. Porém, Gementezis *et al.* (2006) analisaram o nível de partículas em vários tipos de micro-ambientes em diferentes andares face ao nível do solo e concluíram que a concentração de $PM_{2.5}$ tendia para a diminuição em andares mais altos, sugerindo que os ambientes interiores ao mesmo nível do solo estariam sujeitos a concentrações de partículas de maior magnitude.

Continuando a análise da proximidade das residências a vias de tráfego, Funasaka *et al.* (2000) observaram concentrações de partículas finas - $PM_{2.5}$ - de magnitude um pouco superior à beira-estrada face ao respectivo ambiente exterior de fundo. Neste estudo, tal não se pode inferir, dado que as estações de monitorização da qualidade do ar mais próximas para os dias de amostragem deste estudo não se encontrarem em funcionamento, não havendo portanto, confirmação deste facto para os locais em causa. A estação mais próxima que avalia $PM_{2.5}$ - Sobreiras, Lordelo do Ouro - é urbana de fundo, no entanto, esta localidade não se assemelha às estudadas e distancia-se, pelo menos, em cerca de 15 km. Por outro lado, poderia inferir-se por estimativa o nível de $PM_{2.5}$ a partir de PM_{10} das estações da rede de qualidade do ar mais próximas, mas também estas não apresentaram registos para este parâmetro nos mesmos dias de amostragem do presente estudo.

Kingham *et al.* (1999), por outro lado, num estudo acerca da variação espacial de poluentes relacionados com o tráfego, concluíram que as concentrações de $PM_{2.5}$ em ambiente interior não se mostraram superiores relativamente às concentrações de fundo. No entanto, os autores afirmaram que a ventilação pode ser um factor considerável para a observação destes resultados. Não obstante, Fischer *et al.* (1999) concluíram

igualmente que $PM_{2.5}$ não é um indicador específico de exposição à poluição relacionada com o tráfego automóvel.

No presente estudo, as residências com exposição directa às vias de tráfego - A e C - não evidenciaram sempre as maiores concentrações de partículas finas observadas, quer no interior quer no exterior, o que vai ao encontro das conclusões obtidas pelos dois últimos autores citados, podendo concluir-se que, possivelmente, as concentrações de partículas finas podem não estar totalmente relacionadas com a poluição proveniente de tráfego. Quanto às restantes habitações de exposição não directa, o facto de haver barreiras físicas na sua envolvente, como outros prédios, pode influenciar o nível de partículas obtido, por funcionarem como barreira física no transporte de poluentes.

A dispersão dos poluentes na atmosfera exterior pode ser realmente um factor importante para as concentrações observadas. Segundo Zoumakis (1995) nem só a altura do edifício pode influenciar as concentrações. Factores como a turbulência induzida pelo tráfego automóvel, a assimetria da rua, transições de mistura das camadas de ar, estabilidade atmosférica e características do tráfego em si interferem na avaliação do nível de partículas.

Jones *et al.* (2000) concluíram que a presença de fumadores e o acto de confecção alimentar foram as principais fontes para a formação de partículas finas num estudo efectuado em micro-ambiente residencial, pelo que, na residência A, a presença de fumadores possivelmente justifica o diferencial entre os dois tipos de ambiente analisados. Quanto ao acto de cozinhar, este foi realizado de forma mais intensiva nas residências A, B e C, podendo esta actividade representar um factor diferenciador para a observação de um diferencial entre o ambiente interior e exterior neste estudo.

Quanto à composição química de $PM_{2.5}$, os valores de CE obtidos por Funasaka *et al.* (2000) corresponderam a cerca de 37% da massa de $PM_{2.5}$ para ambiente exterior à beira estrada. Comparando com os valores obtidos nas residências A e C, verifica-se que nestas o contributo é inferior - apenas de 15% e 25%, respectivamente. Porém na mesma publicação, as maiores concentrações obtidas para o CE constata-se em ambientes exteriores próximos de estrada comparativamente às concentrações de fundo. As residências A e C confirmam a mesma tendência, pois concentrações da ordem dos $6 \mu g.m^{-3}$ foram obtidas para as moradias, ao passo que para os apartamentos estas evidenciaram concentrações na ordem dos $3 \mu g.m^{-3}$. Fromme *et al.* (2005) também confirmam a influência da proximidade do tráfego para a observação de elevadas concentrações de CE, em ambientes interiores de residências e enfermarias, cruzando-se este estudo de igual forma com a presente dissertação.

Na *et al.* (2005) num estudo efectuado a 20 residências, concluíram que a maior correlação obtida foi para o CE entre os dois tipos de ambiente - 0,86 - pelo que se encontra na mesma magnitude das apresentadas para as residências A, B e D. Conclusão idêntica obtida em Ho *et al.* (2004) para o CE, apresentando um valor de 0,76 para ambientes interiores com ventilação natural, reforçando o facto de o elemento CE ser derivado em grande parte do ar exterior.

Para o CO, Na *et al.* (2005) concluíram que as concentrações deste manifestaram-se superiores face ao exterior, contribuindo este elemento significativamente para os níveis de $PM_{2.5}$ interiores. Concluíram ainda que em ambiente de fumadores, as concentrações de $PM_{2.5}$, assim como de CT e de CO apresentaram magnitude superior comparativamente às habitações de não-fumadores. Todas as conclusões referidas anteriormente cruzam-se com as obtidas no presente estudo para a residência A, no que respeita à presença de fumadores, e para as restantes residências, no aspecto de as concentrações de CO contribuírem significativamente para o nível de partículas no interior.

Quanto às correlações entre CO e CE, em ambiente interior e exterior, obtidas em Na *et al.* (2005) tal como no presente estudo, a maior obteve-se para o ambiente exterior, concluindo-se que neste tipo de ambiente as fontes de CO e de CE são em grande parte idênticas.

Em Portugal foi realizado um estudo em todo semelhante ao presente, com a excepção do tamanho da partícula analisado. Custódio *et al.* (2014) avaliaram as concentrações de PM_{10} , de CO e de CE para ambiente interior e exterior de habitações com diferentes características, localizadas em áreas urbanas e sub-urbanas tendo registado concentrações médias de 72 e 54 $\mu g.m^{-3}$, 15 e 6 $\mu g.m^{-3}$ e 3 e 2 $\mu g.m^{-3}$, respectivamente. Criando um paralelismo com as concentrações observadas neste estudo, a relação entre as concentrações dos vários parâmetros apresentam semelhanças. De salientar que as concentração de PM_{10} terão que ser superiores a $PM_{2.5}$, dado que as primeiras contemplam as partículas de diâmetro inferior ou igual a 10 μm , albergando assim o diâmetro de $PM_{2.5}$.

6 Conclusão e Recomendações

A presente dissertação pretendeu avaliar a QAI relativamente ao material particulado de DAE inferior a $2,5\ \mu m$ – $PM_{2.5}$ – bem como a sua componente carbonosa, em quatro residências localizadas em áreas urbanas de concelhos do Grande Porto. As monitorizações foram realizadas no Inverno de 2014 e Primavera de 2015.

Com base em médias de 72 horas, as concentrações de $PM_{2.5}$ interiores mostraram-se superiores às respectivas exteriores em metade das residências avaliadas, ao passo que as restantes apresentaram concentrações semelhantes entre si. Actividades humanas – cozinhar, limpar - e a movimentação nos espaços interiores poderão estar em causa como eventuais fontes interiores.

Não foi possível concluir se a proximidade a vias de tráfego automóvel intenso foram determinantes para as concentrações observadas no interior das habitações tipo moradias, face a habitações localizadas em edifícios de propriedade horizontal.

A residência com habitantes fumadores revelou-se, como seria de esperar, a residência com concentrações interiores de $PM_{2.5}$ mais elevadas face ao respectivo ambiente exterior, de todo o conjunto de residências estudadas amostral.

A fracção carbonosa total para ambiente interior em todo o presente estudo contribui para a massa de $PM_{2.5}$ entre 38% e 53%, enquanto no ambiente exterior variou de 33% a 55%, não presenciando-se um diferencial acima dos 5% entre interior e exterior para a mesma residência. O enriquecimento da fracção carbonosa em ambiente interior deve-se sobretudo à forte presença de fontes interiores de compostos orgânicos.

O material carbonoso foi avaliado em duas componentes: o CO e o CE. O CO mostrou-se um componente bastante representativo da fracção carbonosa dado que, em 3 de 4 residências representa mais do que 65% de CT para os dois tipos de ambiente, apresentando uma maior magnitude em ambiente interior. Os rácios médios I/E de CO mostraram-se os mais elevados entre os parâmetros avaliados de todo o estudo. A excepção vai para a residência cuja representatividade da fracção carbonosa se divide em partes praticamente iguais, para o CO e o CE. Neste caso, o CE representa cerca de 46% no ambiente interior e 53% no ambiente exterior. A proximidade de fontes de CE, como estradas de tráfego intenso na vizinhança e a proximidade do amostrador de $PM_{2.5}$ interior a uma garagem que alberga automóveis movidos a gasóleo, podem justificar os resultados evidenciados.

O rácio CO/CE na presente residência também contribui para a fundamentação deste facto, dado que apresenta valores próximos aos típicos medidos na proximidade de fontes de CE. O rácio CO/CE nas restantes residências mostrou-se próximo de valores representativos da atmosfera de fundo urbano.

As concentrações de partículas finas e a composição química associada necessitam de especial atenção em ambientes interiores, uma vez que está confirmado a carcinogenicidade do material particulado, facto que é agravado pela tendência para a ocorrência de concentrações superiores deste em ar interior face ao exterior.

O papel da eficiência energética dos edifícios é fundamental na regulação do nível de partículas, já que o conforto térmico dos ocupantes baseia-se nas condições de ventilação do mesmo. Porém, a estanquidade de ambientes interiores tem como consequência uma fraca troca de ar com o exterior, o que resulta num aumento das concentrações de partículas por via de fontes interiores. Torna-se, portanto, fundamental a divulgação pública relativa a possíveis fontes/actividades interiores que induzam um aumento de partículas, bem como, a necessidade de cultivar hábitos que proporcionem uma ventilação natural para manutenção de um ar saudável.

Como recomendações para futuros trabalhos nesta temática, sugere-se a diminuição do tempo de amostragem para 24 horas, para melhor relação das actividades e hábitos dos residentes com o nível de partículas obtido em ambiente interior e exterior.

O cálculo de outras variáveis que governam o nível de partículas, como a taxa de ar trocada entre o ambiente interior e exterior, contribuiria para uma análise mais pormenorizada da ventilação presente nas residências e uma contribuição essencial para uma análise das concentrações de partículas observadas, assim como monitorização simultânea de outros poluentes como CO₂, CO e NO_x que sustentariam uma discussão mais fundamentada.

Ainda neste sentido, cruzar as informações ambientais, como temperatura, humidade e precipitação seria essencial, dado que o comportamento de abertura/fecho de portas/janelas encontra-se associado à ventilação natural dos espaços interiores.

A comparação com outros estudos torna-se dificultada pela amplitude de variáveis que podem influenciar os resultados, pelo que, um estudo sincronizado a nível europeu, com a uniformização máxima de variáveis possíveis, assim como, de métodos de análise semelhantes para as amostras recolhidas, seria mais proveitoso no que respeita à discussão de resultados e possíveis conclusões.

7 Referências

- Abdullahi, K.L., Delgado-Saborit, J.M. & Harrison, R.M., 2013. Emissions and indoor concentrations of particulate matter and its specific chemical components from cooking: A review. *Atmospheric Environment*, 71, pp.260–294.
- Abt, E.; Suh, H.H.; Allen, G. & Koutrakis, P. (2000). Characterization of indoor particle sources: a study conducted in the metropolitan Boston area. *Environ Health Perspect*, 108, 35-44
- Afonso, J., Pio, C. & Oliveira, T., 2004. Avaliação da determinação de carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico. *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*, (1), pp.1–11. Available at: <http://www.cesam.ua.pt/files/Afonso CNA04.pdf>.
- APA, 2011 - Emissões de poluentes atmosféricos por concelho 2009 . Departamento de Alterações Climáticas, Ar e Ruído. Amadora
- APA, 2014 - Identificação e avaliação de eventos naturais no ano de 2013 em Portugal - Relatório Anual. UNINOVA- Instituto de Desenvolvimento de Novas Tecnologias
- Ashmore, M.R. & Dimitroulopoulou, C., 2009. Personal exposure of children to air pollution. *Atmospheric Environment*, 43, pp.128–141.
- Asia, A.E.I. et al., 2004. ARTICLE IN PRESS Indoor / outdoor relationships of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} in roadside environment of Hong Kong. , 38, pp.6327–6335.
- Barraza, F., Jorquera, H., Valdivia, G., & Montoya, L. D. (2014). Indoor PM_{2.5} in Santiago, Chile, spring 2012: Source apportionment and outdoor contributions. *Atmospheric Environment*, 94, 692–700. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.014
- Bond, T.C. & Bergstrom, R.W., 2006. Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*, 40. pp.27–67.

Cabada, J. C., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2002). Sources of atmospheric carbonaceous particulate matter in Pittsburgh, Pennsylvania. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 732–741.

Cao, J.J., Wu, F., Chow, J.C., Lee, S.C., Li, Y., Chen, S.W., An, Z.S., Fung, K., Watson, J. G., Zhu, C.S. and Liu, S.X. (2005). Characterization and Source Apportionment of Atmospheric Organic and Elemental Carbon during Fall and Winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmos. Chem. Phys.* 5: 3127–3137

Castro, L. (1997) Composição e Origem dos Poluentes Particulados numa Atmosfera Costeira. Tese de Doutoramento, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro

Castro, L. M., Pio, C. a., Harrison, R. M., & Smith, D. J. T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33, 2771–2781.

CCDRN, 2008. Inventário das emissões de poluentes atmosféricos da região Norte. Universidade de Aveiro AMB-QA- 06/2008

CCDRN, 2009. Melhoria do actual inventário de emissões de poluentes atmosféricos da região Norte. Universidade de Aveiro . AMB-QA-09/2009

CCDRN, 2014. Inventário de emissões poluentes atmosféricos na região Norte. Universidade Nova de Lisboa.

Cerqueira, M.A.; Pio C.A.; Afonso J.V.; Santos C.N.; (2004):Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003, Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente. 27-29/10/2004, Lisboa, Portuga

Chen, C., & Zhao, B. (2011). Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmospheric Environment*, 45, 275–288. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.048

Chow, Judith C., Watson, John G., Lowenthal, Douglas H., Chen, L.W.Antony, Magliano, Karen L., 2006: Particulate carbon measurements in California's San Joaquin Valley. *Chemosphere* 62, 337-348

Custódio, D., Pinho, I., Cerqueira, M., Nunes, T., & Pio, C. (2014). Indoor and outdoor suspended particulate matter and associated carbonaceous species at residential homes in northwestern Portugal. *Science of the Total Environment*, 473-474, 72–76.

Colbeck, I. & Lazaridis, M., 2009. Aerosols and environmental pollution. , pp.117–131.

Colbeck, I. & Nasir, Z.A., 2010. *Human Exposure to Pollutants via Dermal Absorption and Inhalation*, Springer Science Business Media.

Cyrys, J., Pitz, M., Bischof, W., Wichmann, H.-E., & Heinrich, J. (2004). Relationship between indoor and outdoor levels of fine particle mass, particle number concentrations and black smoke under different ventilation conditions. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 14, 275–283.

Decreto Lei no 118/2013 de 20 de Agosto do Ministério da Economia e do Emprego. Diário da República: I série, No 139 (2013). Acedido a 24 jan. 2015. Disponível em www.dre.pt

Decreto Lei no 78/2006 de 4 de Abril do Ministério da Economia e da Inovação. Diário da República: I série, No 67 (2006). Acedido a 24 jan. 2015. Disponível em www.dre.pt

DEFRA: “Methods of Measurement of Airborne Particles”, Department of the Environment of Food, 2002

EC, J.R.C., 2003. *A EUROPEAN AEROSOL PHENOMOLOGY*, Available at: <http://ccu.ei.jrc.it/ccu/>.

European Commission, 2004. Second Position Paper on Particulate Matter. , pp.1–231.

EMEP 2008 Transboundary particulate matter in European Status report 2008. EMEP Report 4/2008

EN 14900:2005. Ambient air quality – Standard Gravimetric measurement method for the determination of the $PM_{2.5}$ mass fraction of suspended particulate matter

Escobedo, L. E., Champion, W. M., Li, N., & Montoya, L. D. (2014). Indoor air quality in Latino homes in Boulder, Colorado. *Atmospheric Environment*, 92, 69–75. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.043

Ferro, A. R., Kopperud, R. J., & Hildemann, L. M. (2004). Source Strengths for Indoor Human Activities that Resuspend Particulate Matter. *Environmental Science and Technology*, 38(6), 1759–1764.

Finlayson-Pitts, B. & Pitts, J., 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, California: Academic Press.

Fischer, P.H., Hoek, G., Reeuwijk, H., Briggs, D. J., Lebret, E., Wijnen, J. H., Kingham, S. (2000) “Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam”. *Atmospheric Environment* 34, 3713-3722

FprCEN/TR 16243:2011 - Ambiente air quality - Guida for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters

Funasaka, K., Miyazaki, T., Tsuruho, K., Tamura, K., Mizuno, T., & Kuroda, K. (2000). Relationship between indoor and outdoor carbonaceous particulates in roadside households. *Environmental Pollution*, 110, 127–134.

Gelencsér A. (2004). Carbonaceous aerosol. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Springer, Dordrecht, The Netherlands.

Gelencsér A., May B., Simpson D., Sanchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., Caseiro A., Pio C., Legrand M. (2007) Source apportionment of $PM_{2.5}$ organic aerosol over Europe: primary/ secondary, natural/ anthropogenic, fossil/biogenic origin. *J Geophys Res.* 112, D23, D23S04,

Havers, N., Burba, P., Lambert, J., & Klockow, D. (1998). Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 29, 45–54.

Hasheminassab, S. et al., 2014. Chemical characterization and source apportionment of indoor and outdoor fine particulate matter ($PM_{2.5}$) in retirement communities of the Los Angeles Basin. *Science of the Total Environment*, 490, pp.528–537.

He K., Yang F., Ma Y., Zhang Q., Yao X., Chan C.K., Cadle S.. The characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing, China, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 4959–4970

He, C., Morawska, L., Hitchins, J., & Gilbert, D. (2004). Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. *Atmospheric Environment*, 38, 3405–3415.

Héroux, M. E., Clark, N., van Ryswyk, K., Mallick, R., Gilbert, N. L., Harrison, I., ... Wheeler, A. J. (2010). Predictors of indoor air concentrations in smoking and non-smoking residences. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 3080–3099.

Hinds, W.C., 1999. Aerosol Technology Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles. Wiley, New York

Ho, K. F., Cao, J. J., Harrison, R. M., Lee, S. C., Bau, K. K. (2004) “Indoor/Outdoor relationships of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in $PM_{2.5}$ in roadside environment of Hong Kong”. *Atmospheric Environment* 38, 6327-6335.

Ho, K.F., Zhang, R.J., Lee S.C., Ho S.S., Liu S.X., Cao J.J., Shen Z.X., Xu H.M, 2011, Characteristics of carbonate carbon in $PM_{2.5}$ in a typical semi-arid area of Northeastern China, *Atmospheric Environment* 45 1268e1274

Hoek, G. et al., 2008. Indoor-outdoor relationships of particle number and mass in four European cities. *Atmospheric Environment*, 42, pp.156–169.

Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, nearcity and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39 (4), 637–651

Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmos. Environ.* 41, 6872–6883

Jaekels, J. M., Bae, M.-S., & Schauer, J. J. (2007). Positive matrix factorization (PMF) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols. *Environmental Science & Technology*, 41(608), 5763–5769.

Jeong, C.H., Hopke, P.K., Kim, E. and Lee, D.W. (2004). The Comparison between Thermal-optical Transmittance Elemental Carbon and Aethalometer Black Carbon Measured at Multiple Monitoring Sites. *Atmos. Environ.* 38: 5193–5204.

Jones. A.P., 1999. Indoor air quality and health. , 33(May).

Jones, N. C., Thornton, C. a., Mark, D., & Harrison, R. M. (2000). Indoor/outdoor relationships of particulate matter in domestic homes with roadside, urban and rural locations. *Atmospheric Environment*, 34, 2603–2612.

Kearney, J. et al., 2014. Residential infiltration of fine and ultrafine particles in Edmonton. *Atmospheric Environment*, 94, pp.793–805.

Kingham, S., Briggs, D., Elliott, P., Fischer, P., & Lebre, E. (2000). Spatial variations in the concentrations of traffic-related pollutants in indoor and outdoor air in Huddersfield, England. *Atmospheric Environment*, 34, 905–916.

Klepeis, N.E. et al., 2001. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology*, 11(February), pp.231–252.

Koike E, Kobayashi T. Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles. *Chemosphere* 2006;65:946–951.

Koltay, E., 1994. of Atmospheric Aerosols. , 85, pp.75–83.

Kulmala M., Asmi A., Lappalainen H.K., Baltensperger U., Brenguier J.L., (2011) General overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI) – integrating aerosol research from nano to global scales. *Atmospheric Chemistry And Physics*. 11, 13061-13143.

Lai, H. K., Bayer-Oglesby, L., Colville, R., Götschi, T., Jantunen, M. J., Künzli, N., ... Nieuwenhuijsen, M. J. (2006). Determinants of indoor air concentrations of PM_{2.5} black smoke and NO₂ in six European cities (EXPOLIS study). *Atmospheric Environment*, 40(2), 1299–1313.

Landis, M. S., Norris, G. a, Williams, R. W., & Weinstein, J. P. (2001). Personal exposures to PM_{2.5} mass and trace elements in. *Atmospheric Environment*, 35, 6511–6524.

LaRosa, L. E., Buckley, T. J., & Wallace, L. a. (2002). Real-time indoor and outdoor measurements of black carbon in an occupied house: an examination of sources. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 52(May 2015), 41–49.

Long, C. M., Suh, H. H., Catalano, P. J., & Koutrakis, P. (2001). Using time- and size-resolved particulate data to quantify indoor penetration and deposition behavior.[erratum appears in Environ Sci Technol 2001 Nov 15;35(22):4584]. *Environmental Science & Technology*, 35(10), 2089–2099.

MacNeill, M. et al., 2012. Factors influencing variability in the infiltration of PM_{2.5} mass and its components. *Atmospheric Environment*, 61, pp.518–532.

Maroni, M., Seifert, B. & Lindvall, T., (1995). *Indoor Air Quality: a comprehensive reference book*, Amsterdam: Elsevier Ltd.

Matti Maricq, M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38, 1079–1118.

Meng, Q.Y., Spector, D., Colome, S., Turpin, B., 2009. Determinants of indoor and personal exposure to PM_{2.5} of indoor and outdoor origin during the RIOPA study. *Atmos. Environ.* 43, 5750e575

Monn, C., Fuchs, A., Hiigger, D., Junker, M., Kogelschatz, D., Toth, N. e Wanner, H.-U. (1997) "Particulate matter less than 10 µm (PM₁₀) and fine particles less than 2,5 µm

(PM_{2.5}): relationships between indoor, outdoor and personal concentrations". The Science of the Total Environment 208, 15-21.

Morawska, Lidia & Salthammer, Tunga. (2006) Indoor Environment: Airbourne Particles and Settled Dust. Wiley- VCH

Na, K., & Cocker, D. R. (2005). Organic and elemental carbon concentrations in fine particulate matter in residences, school rooms, and outdoor air in Mira Loma, California. *Atmospheric Environment*, 39, 3325–3333.

Nasir, Z. A., & Colbeck, I. (2013). Particulate pollution in different housing types in a UK suburban location. *Science of the Total Environment*, 445-446, 165–176.

Nazaroff, W., 2004. Previously Published Works UC Berkeley.

Nunes,T.V. & Pio,C.A. (1993) Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres, *Atmos.Environ.*27,1339-1346.

Olson, D. a., Turlington, J., Duvall, R. M., McDow, S. R., Stevens, C. D., & Williams, R. (2008). Indoor and outdoor concentrations of organic and inorganic molecular markers: Source apportionment of PM_{2.5} using low-volume samples. *Atmospheric Environment*, 42, 1742–1751.

OSHA 1994. *Indoor Air Quality*. Washington: Publisher. Disponível em: https://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=federal_register&p_id=13369_consultado em:19-04-15

Petroeschovsky, a, Simpson, R. W., Thalib, L., & Rutherford, S. (2010). Associations between outdoor air pollution and hospital admissions in Brisbane, Australia. *Archives of Environmental Health*, 56(June 2015), 37–52.

Pio, C., Castro, L.M., Ramos, M.O., 1994: Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In: angeletti, G., Restelli, G. (Eds.), Proceedings of the Sixth European Symposium on

Physic-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants. Report EUR 15609/2 EN, pp. 706-711

Pio, C., Alves, C., & Duarte, C. (2001). Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, 35, 1365–1375.

Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R. M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C. Matos, M. (2011). OC / EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*, 45(34), 6121–6132.

Polidori, A., Turpin, B., Meng, Q. Y., Lee, J. H., Weisel, C., Morandi, M., ... Maberti, S. (2006). Fine organic particulate matter dominates indoor-generated PM_{2.5} in RIOPA homes. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 16, 321–331.

Puxbaum, H., Gomiscek, B., Kalina, M., Bauer, H., Salam, A., Stopper, S., Preining, O., Hauck, H., 2004. A dual site study of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol chemistry in the larger region of Vienna, Austria. *Atmos. Environ.* 38 (24), 3949–3958

Ruiz, P. a, Toro, C., Cáceres, J., López, G., Oyola, P., & Koutrakis, P. (2010). Effect of gas and kerosene space heaters on indoor air quality: a study in homes of Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 60(May 2015), 98–108.

Sánchez de la Campa, a. M., Pio, C., de la Rosa, J. D., Querol, X., Alastuey, a., & González-Castanedo, Y. (2009). Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environmental Research*, 109, 671–681.

Sarkar, A.K., Jain, Monika, Parashar, D.C., Mitra, A.P., Kulshrestha, Umesh C., Cachier, Helene., (2001) “Measurements of carbonaceous aerosols at urban and remote marine sites”. *Current Science* (supplement), 80

Schauer, J. J. (2003). Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 13, 443–453.

Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N., 2006. *ATMOSPHERIC From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION*,

Singer, B.C., Destailats, H., Hodgson, a T., Nazaroff, W.W., 2006. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air* 16, 179e191

Strommen, M. R., & Kamens, R. M. (1999). Simulation of Semivolatile Organic Compound Microtransport at Different Time Scales in Airborne Diesel Soot Particles. *Environmental Science & Technology*, 33(10), 1738–1746.

Thatcher, T. L., & Layton, D. W. (1995). Deposition, resuspension and penetration of particles within a residence , 29(13), 1487–1497.

Tucker, W. G. (2000). An overview of PM_{2.5} sources and control strategies. *Fuel Processing Technology*.

UNEP, 2014. *UNEP Year Book 2014 emerging issues update Air Pollution : World ' s Worst Environmental Health Risk*,

USEPA, 2005. *IAQ Reference Guide*, Washington DC.

Viana, M., Maenhaut, W., ten Brink, H. M., Chi, X., Weijers, E., Querol, X., Večeřa, Z. (2007). Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmospheric Environment*, 41, 5972–5983.

Wallace, L., 1996. Indoor Particles : A Review. , 46(February).

Wallace, L. (2000). Correlations of Personal Exposure to Particles with Outdoor Air Measurements: A Review of Recent Studies. *Aerosol Science and Technology*, 32, 15–25.

Wang, C., Waring, M.S., 2014. Secondary organic aerosol formation initiated from reactions between ozone and surface-sorbed squalene. *Atmos. Environ.* 84, 222e 229.,

Watson, J. G., & Chow, J. C. (2002). A wintertime PM_{2.5} episode at the Fresno, CA, supersite. *Atmospheric Environment*, 36(May 2001), 465–475.

WHO, 2007. *National Burden of Disease Estimates*,

WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project. , p.309. Available at: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2013/review-of-evidence-on-health-aspects-of-air-pollution-revihaap-project-final-technical-report>.

Wichmann, J., Lind, T., Nilsson, M. a M., & Bellander, T. (2010). PM_{2.5}, soot and NO₂ indoor-outdoor relationships at homes, pre-schools and schools in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 44(2), 4536–4544.

Ye.B, Ji X., Yang H., Yao X., Chan C.K., Cadle S.H., Chan T.. Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 499–510

Zauli Sajani, S. et al., 2015. Spatial and indoor/outdoor gradients in urban concentrations of ultrafine particles and PM_{2.5} mass and chemical components. *Atmospheric Environment*, 103, pp.307–320.

Zhang, Q., Gangupomu, R. H., Ramirez, D., & Zhu, Y. (2010). Measurement of ultrafine particles and other air pollutants emitted by cooking activities. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7, 1744–1759.

Zhu, C. S., Cao, J. J., Tsai, C. J., Shen, Z. X., Ho, K. F., & Liu, S. X. (2010). The indoor and outdoor carbonaceous pollution during winter and summer in rural areas of Shaanxi, China. *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 550–558.

Zoumakis, N. M. (1995). A note on average vertical profiles of vehicular pollutant concentrations in urban street canyons. *Atmospheric Environment*, 29(24), 3719–3725.

O presente documento não segue o novo acordo ortográfico.

Apêndice I

Quadro descritivo das características das residências alvo de amostragem

Residência	Período de Amostragem	Intervalo de temperaturas (°C)	Precipitação acumulada (mm)	Período de Amostragem	Localização	Tipo de Tráfego	Ocupantes	Fumadores	Animais de estimação	Tipo de cozinha	Ventilação
A	Nov-Jan	Interior: 10,5-19, Exterior: 5,0-19,0	90	Nov-Jan	Águas Santas	Intenso	4	2	4	Gás	Natural
B	Fev	Interior: 10,0-19,0 Exterior: 9,0- 19,5	84	Fev	Baguim do Monte	Intenso	3	0	0	Gás	Natural
C	Mar	Interior: 9,0-15,1 Exterior: 10,0-21,5	26	Mar	Rio Tinto	Intenso	2	0	0	Gás	Natural
D	Abr	Interior: 15,5-23,5 Exterior: 16,5-24,5	97	Abr	Cidade da Maia	Intenso	2	0	0	Gás	Natural

Apêndice II

Programa de temperaturas do sistema termo-optico do DAO.

Programa	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	90	0,5
2	170	0,83
3	197	0,5
4	198	1
5	570	1
6	598	0,67
7	600	0,33
8	600	2,3
9	300	4
10	470	1,1
11	850	3,1
12	850	3
13	25	-----

Apêndice III

Teste de bolha do sabão.

Condições ambientais:

Temperatura :25°C

Pressão: 1017 mb

